

Tisztelt Előfizetők és Olvasók!

Kezében tartja a megújult *Magyar Kémiai Folyóirat* hatodik évfolyamának utolsó, kettős számát, amelyet – folytatva az immár hagyományosnak tekinthető magyar kémiai kutatóműhelyek bemutatásának szentelt sorozatot – az MTA Izotópintézet 50 éves jubileumának szentelünk.

Bízom benne, hogy továbbra is sikerült megőrizni, talán kissé még tovább is emelni, a folyóirat szakmai színvonalát, s ezzel teljesíteni legfőbb céljainkat, amelyeket magunk elé tűztünk, s amelyeket a magyar vegyész-társadalom, előfizetőink és olvasóink is joggal elvárnak a *Magyar Kémiai Folyóirat*-tól. Remélem, hogy a lap ez évi számaival is hozzájárulhattunk a magyar kémiai szaknyelv ápolásához, folyamatos korszerűsítéséhez és tovább adásához a szakmai utánpótlás számára, továbbá azt is, hogy azon magyar nyelven is publikáló, előadó vegyész kollégáink számára, akik a környező országokban más nyelven tanulták a kémiát, más nyelvet használnak a mindennapi szakmai tevékenységükhöz, illetve más nyelven olvassák a szakirodalmat, eligazítást adhattunk a ma használt magyar szaknyelvről, szakkifejezésekről.

Folytattuk az akadémiai székfoglalók közlését, ebben az évben Joó Ferenc rendes tag és Horvai György levelező tagok előadásait tettük közzé. Megjelent múlt évben elindított új rovatunk soron következő írása, amely sorozatban külföldön élt/élő jeles, kiemelkedő tudományos eredményeket elért magyar kémikusok ismertetik szakmai pályafutásukat, kiemelkedő kutatási eredményeiket. Ezúttal, a 115. kötet 2. számában Angyal István professzor, az MTA külső tagja, az Ausztráliában élő és ott tevékenykedő Zemplén-tanítvány, kitűnő szénhidrát-kémikus bemutatkozására került sor. A 115. évfolyam első számában közreadtuk a Kémiai Tudományok Osztálya 2009. évi MTA-közgyűléshez kapcsolódó „A XXI. század analitikai kihívásai” című tudományos ülés előadásait. A 2009/2 számban megemlékeztünk elhunyt kollégánkról, Bernáth Gáborról, a heterociklusos szintetikus kémia egyik legkiválóbb, nemzetközileg is igen nagyra becsült szaktekintélyéről.

A lap szerkesztősége és a magam nevében szeretném megköszönni a 3 - 4. szám vendégszerkesztőjének, Tétényi Pál akadémikusnak szakszerű, lelkes és értékes munkáját.

Ezúttal is szeretnék köszönetet mondani a benyújtott kéziratokat elbíráló valamennyi kollégánknak önzetlen és felelősségteljes munkájáért, felsorolva itt a 115. évfolyamban közzétett dolgozatok lektorait:

Antal István, Ágai Béla, Bakos József, Bálint Sándorné, Balla József, Demeter Attila, Dékány Imre, Dibó Gábor, Dobosi Gábor, Erdőhelyi András, Faigl Ferenc, Felinger Attila, Fórizs István, Gelencsér Éva, Hajdú Mária, Hajós György, Hancsók Jenő, Hermecz István, Homonnay Zoltán, Horváth Attila, Huszthy Péter, Kalló Dénes, Kiricsi Imre, Kiss Ádám, Kónya József, Kövér Katalin, Kremmer Tibor, Kuzmann János, Láng Győző, Lipták András, Makai Mihály, Mátyus Péter, Nagy Géza, Nemes András, Németh Gábor, Németh Krisztina, Nógrádi Mihály, Pintér István, Ripsz né Judik Katalin, Schiller Róbert, Simon Kálmán, Skodáné Földes Rita, Sólyom Sándor, Szammer János, T. Bíró Katalin, Tompos András, Tóth Géza, Újhelyi Gabriella, Valyon József, Varga Imre, Vértés Attila, Vincze Árpád, Zagvyai Péter, Zelkó Romana, Zrinyi Miklós.

Az egész magyar kémikus társadalom nevében köszönetem fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának anyagi támogatásáért, amellyel a folyóirat megjelentetéséhez hozzájárult, a közlemények szerzőinek és olvasóinknak, a lap előfizetőinek a *Magyar Kémiai Folyóirat* iránti bizalmukért és elkötelezettségükért. Külön nyomatékkal köszönöm a külföldi magyar pályatársaink számára kettős előfizetést vállaló kollégáinknak áldozatkészségüket.

Sohár Pál főszerkesztő

ELŐSZÓ

Az Izotópkutató Intézetet 50 évvel ezelőtt (Izotóp Elosztó Néven) a radioaktív izotópok iránt az orvosi gyakorlat, a kutatás, az ipar és a mezőgazdaság területén megnyilvánuló igény hozta létre. Az Intézet tevékenysége még ma is jórészt az izotópok alkalmazásával kapcsolatos, bár ennek tartalma alapvetően megváltozott. Az egészségügyi felhasználások (diagnosztika és terápia) melyekkel az Izotóp Intézet Kft foglalkozik) mellett egyre inkább előtérbe kerülnek a nukleáris elem- és szerkezetanalitikai módszerek. A sugárzásos módszerek egyre inkább irányulnak a környezetvédelem területére (például szennyvíztisztítás, füstgáztisztítás), egyre sürgetőbb feladat a környezetben szétszórott természetes és mesterséges radioaktív izotópok feltérképezése, a környezet állapotának rögzítése esetleges beavatkozások előkészítésére, valamint a radioaktív és nukleáris biztonság lehető legnagyobb hatékonyságú megvalósítása. Ezeknek a kihívásoknak igyekszünk megfelelni.

Az egykori egy intézményre koncentrálódott munka ma három független intézmény (MTA Izotópkutató Intézet, Izotóp Intézet Kft, és IZINTA Kereskedelmi Kft) keretein belül folytatódik. A kb. 100 fős Izotópkutató Intézet alap és alkalmazott kutatásokat végez. Keretszerződés alapján az Országos Atomenergia Hivatal egyik háttérintézményének tekinthető, a hivatal részére, külön megbízások alapján kutató-fejlesztő tevékenységet folytat és részt vesz az országos izotóp nyilvántartás, valamint meghatározott részt vállal a nukleáris anyagok országos nyilvántartási rendszerének gyakorlati fenntartásában.

Az Izotópkutató Intézetben a kutató-, fejlesztő munka 5 osztályon folyik. Ezek közül a Felületkémiai és Katalízis Osztály tevékenysége kissé távolabb esik az izotóptól: fő kutatási témájuk a katalizátorok felületi állapota és katalízis folyamatok mechanizmusának megismerése, de újabban az ipari szennyvizek veszélyes összetevőinek folyadékállapotú katalitikus ártalmatlanításával is foglalkoznak. E kutatások olyan időszakban (a 60-as évek elején) indultak itt, amikor világszerte elterjedt volt a nukleáris módszerek – izotópos nyomjelzés, izotóp(hidrogén-deutérium)cseré, katalizátor-besugárzás – alkalmazása a katalízisben. E módszerek alkalmazása révén elismerést szereztek az Intézetnek az adszorpció és katalitikus hatás közötti összefüggések, a szénhidrogén reakciók mechanizmusa terén elért eredmények. Jelenleg többek között a nano-katalízis, az aranykatalizátorok hatásmechanizmusa terén elért eredményeik váltanak ki figyelmet. Kutatásaikban nagyon gyakran alkalmaznak stabil és radioaktív izotópos nyomjelzést, valamint olyan, részint nukleárisnak tekinthető szerkezetanalitikai eljárásokat, mint ESCA, XPS vagy a Mössbauer spektroszkópia. Az utóbbi az Izotópkalkalmazási Osztály fő kutatási területe, de emellett ez az Osztály ipari nyomjelzéses vizsgálatokkal is foglalkozik.

Az ionizáló sugárzások kémiai hatásai képezik a Sugárhatáskémiai Osztály jellemző kutatási területét. nagy feltűnést váltottak ki annak idején eredményeik a szénhidrogének szerkezetének a sugárzás-iniciált reakciók mechanizmusának kutatásában, amelynek témái jól kapcsolódtak az akkor folyó katalitikus szénhidrogén kutatásokhoz. Jelenleg főként akrilát alapú monomerek sugárzásos polimerizációját, szennyvizek sugárzásos ártalmatlanítását és szerkezeti anyagok sugártűrését vizsgálják.

A Nukleáris Kutatások Osztálya az 1990-es évek második felében egy igazi unikális vizsgálati eljárást, a prompt-gamma-aktivációs analízist fejlesztette ki, a Csillebérci kutatóreaktor köré telepített mérő együttes segítségével. Kidolgozták a módszer alkalmazásához szükséges „térképet”, az egyes elemek nukleáris meghatározásának útját. A módszer széleskörűen alkalmazható az intézeti katalizátor kutatásokban, nukleáris transzformációk vizsgálatában. Ezzel a roncsolás-mentes elem-analitikai eszközzel számos nagy hazai és nemzetközi (földtani, kultúrtörténeti és más) projektben vesznek részt.

A Sugárbiztonsági Osztály munkája elsősorban a gamma spektroszkópiai, valamint a tömegspektroszkópiai eljárásokra épül. Tevékenységük részint az Országos Atomenergia Hivatal által koordinált nukleáris biztonsággal kapcsolatos kutatásokhoz, fejlesztésekhez kapcsolódik, mint például nukleáris anyagok kimutatása, sugár doziméter rendszerek kidolgozása, de, időnként, megbízás alapján a Paksi Atomerőmű ZRT, vagy a Hulladékkezelő KHT részére is végeznek K+F tevékenységet.

Az Izotóp Intézet Kft dolgozóinak létszáma kb. 170, tevékenységük szerteágazó, elsősorban új izotópos diagnosztikai és terápiás készítmények kifejlesztésével, gyártásával és forgalmazásával, valamint sugárforrások készítésével, besugárzó állomások létesítésével és folyamatos karbantartással foglalkoznak. A KFT fejlesztő tevékenységét a vezető munkatársakból álló Tudományos Tanács koordinálja. A termelő tevékenységet 4 üzletágra bontották: Radiológyszer, Immunoassay, Sugártechnika és Szintézis Üzletág.

A mintegy 30 fős létszámú IZINTA Kereskedelmi Kft tevékenységében a radioaktív izotópos készítmények importja és forgalmazása mellett egyre nagyobb szerep jut a stabil izotópos készítmények külföldi és belföldi forgalmazásának, valamint a nukleáris területhez kapcsolódó, készülékek, berendezések beszerzési ügyeinek intézésében.

Tisztelettel ajánljuk olvasóink figyelmébe az MTA Izotópkutató Intézet és az Izotóp Intézet Kft munkatársai rövid, szűkebb tématerületekhez kapcsolódó tudományos munkáit, melyek betekintést nyújtanak legújabb kutatási, fejlesztési irányainkba: az első öt. dolgozat analitikai jellegű, amelyeket egy sugárhatáskémiai, két a jelzett vegyületek szintézisével és két további, a jelzett

vegyületek alkalmazásával végzett nyomjelzéses kutatások eredményeiről, további három pedig katalitikus alkalmazásaikról számol be. Közleményeink lefedik tevékenységünk fő irányainak jelentős részét, megmutatják azt is, hogy Intézetünk izotópos és nukleáris mérés technikai tapasztalatával, kifejlesztett módszereivel, szakértőivel a nukleáris kémia és fizika, sugárkémia, felületi kémia és katalízis területén milyen természetű segítségre képes gyakorlati feladatok megoldásában. Az Izotóp Intézet Kft dolgozói által készített három írás jól tükrözi azt, hogy a Kft által megvalósított innováció hogyan szolgálja a hazai és nemzetközi egészségügy tudományos és technikai alapjainak fejlesztését.

„Tisztelettel ajánljuk...kutatási, fejlesztési irányainkba:.”

Budapest, 2009. június

Wojnárovits László

MTA izotópkutató Intézet

igazgató

Összetett minták belső részleteinek elemzése prompt-gamma aktivációs analízissel

RÉVAY Zsolt*, BELGYA Tamás, SZENTMIKLÓSI László, KIS Zoltán

MTA Izotópkutató Intézet Nukleáris Kutatások Osztály, Konkoly-Thege Miklós utca 29-33., 1121 Budapest

1. Bevezetés

A prompt-gamma aktivációs analitika (PGAA) egy dinamikus fejlődő nukleáris analitikai módszer. Neutronok elnyelésekor az atommag gamma-sugárzást bocsát ki. Ez a sugárzás karakterisztikus, azaz energiája alapján azonosítható a kibocsátó nuklid, intenzitása pedig a nuklid mennyiségével arányos, segítségével így minőségi és mennyiségi analízis végezhető.¹ A PGAA módszer az ipar számos területén használatos nyersanyagok elemzésére, kutatólaboratóriumokban pedig a legkülönbözőbb vizsgálatokra.

A legsikeresebb PGAA berendezések kutatóreaktorok vezetett neutronnyalábjain üzemelnek, ahol az aktiválás tiszta hideg- vagy termikus neutronokkal történik alacsony sugárzási háttér mellett.²

A neutron és a gamma-sugárzás egyaránt mélyen behatol az anyagba, ezért ez a technika minták belsejének elemzésére alkalmazható. Képzőképző eljárásokkal kombinálva a minta belső szerkezete is feltérképezhető.

A budapesti PGAA berendezést több mint 10 éve üzemelteti az MTA Izotópkutató Intézete,³ amely a folyamatos fejlesztések eredményeképpen mára a világ egyik vezető laboratóriumává vált. Nagy számú vendégkutató és ösztöndíjas érkezik ide minden évben, hogy részt vegyenek az itt folyó kutatásokban. Az alkalmazások köre a régészettől a geológián és az anyagtudományokon át a nukleáris biztonságig terjed.

A legújabb fejlesztéseink, a neutrontomográfiával kombinált PGAA és az in situ PGAA segítségével összetett minták belsejő szerkezete és összetétele vizsgálható.

2. A budapesti PGAA berendezés

A Budapesti PGAA berendezést 1996-ben helyeztük üzembe.⁴ A 10 MW teljesítményű vízhűtéses és vízmoderátoros Budapesti Kutatóreaktor ad otthont berendezésünknek. Az aktív zónától 35 méterre, a leghosszabb neutronvezető végén található a detektorrendszer. Az első évek természetes nikkal bevonatú neutronvezetők juttatták el a termikus neutronokat a reaktor belsejéből a mérőhelyre. 2001-ben helyezték üzembe az cseppfolyós hidrogént tartalmazó hidegneutron-forrást. Az elmúlt év végére pedig valamennyi neutronvezetőt kicseréltük a nagyobb reflektivitású szupertükrökből készültre. Mindennek köszönhetően a neutronfluxus $2.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ -ről $1.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ -ra, azaz

több mint 50-szeresére nőtt, lehetővé téve sokkal kisebb minták vizsgálatát, és a módszer továbbfejlesztését.⁵

A berendezés lelke az ún. Compton-elnyomós nagy tisztaságú germánium (HPGe) detektor. Az eredeti germánium detektort egy hosszabbra, egyúttal nagyobb határfokúra cseréltük, amely illeszkedik a régi bizmut-germánát szcintillátorhoz.⁵ A 10 cm vastag passzív védelem és a Compton-elnyomás együtt több mint két nagyságrenddel csökkentik a sugárzási háttérrel. A finoman beállított spektrométer és a rendkívül kedvező háttérviszonyok már a termikus nyalábban is kimagaslóan jó minőségű spektrumok felvételét tették lehetővé.⁶ Kis kimutatási határokat értünk el, és panorama analízis végzésére is lehetőségünk volt.

Nemrégiben átmenetileg egy neutronradiográfiás berendezést telepítettünk a műszerünk mellé egy 10 országra kiterjedő nemzetközi együttműködés (ANCIENT CHARM) keretében. A radiográf a minta és a nyalábcsapda között helyezkedett el. A ^6Li neutronkonvertert tartalmazó ZnS szcintillátoron keletkező képet egy ezüstmentes tükör továbbította egy nagyfelbontású digitális kamera optikájára. A rendszer felbontása 0,3 mm volt. A minták megfelelő pozicionálására és forgatására egy precíziós mozgatóasztal szolgált.⁷

A belső részletek elemzéséhez a neutron és a gamma-sugárzást egyaránt 1–2 mm-esre szűkítettük. A neutronkollimátor pár mm ^6Li tartalmú műanyagból, a gamma-kollimátor pedig 10 cm vastag olomból készült.

3. Az alkalmazott módszerek

3.1. PGAA

Egy tipikus prompt-gamma spektrumban csúcsok százait, néha ezreit kell kiértékelni igen tág energia tartományban, általában 50–100 keV-től 11 MeV-ig. E különleges követelménynek nem tett eleget egyetlen a kereskedelemben kapható szoftver sem. A saját fejlesztésű spektroszkópiai programunk, a Hypermet-PC azonban megküzd az ilyen bonyolultságú spektrumokkal is.⁸ Az illesztési algoritmus, a csúcsalak-kalibráció és a beépített kalibrációs rutinok mind azt a célt szolgálják, hogy reprodukálható csúcspozíciókat és -területeket kapjunk a PGAA-ra oly jellemző aszimmetrikus csúcsok esetében is.^{9,10}

A detektort rendszeresen kalibráljuk. A detektálási hatásfokot hitelesített radioaktív forrásokkal (^{152}Eu ,

* Főszervező. Tel.: +361-392-2539; fax: +361-392-2584; e-mail: revay@iki.kfki.hu

^{133}Ba , ^{226}Ra és bizonyos (n,γ) -reakciók (a nitrogén és a klór prompt-gamma vonalai) segítségével határozzuk meg.¹¹ A laboratóriumunkban kifejlesztett módszer, amelyet a Hypermet-PC program is tartalmaz, 6–8-ad fokú ortonormális polinomot illeszt a száznál is több mért értékhez a különböző nuklidokhoz tartozó adatsorok összenormálásával egyidejűleg. A hatásfokgörbe relatív hibája a mért pontok leg­sűrűbb tartományában kisebb mint 1%.

A szakirodalomban fellelhető adatok sokáig nem voltak olyan minőségűek, hogy azok alapján kémiai elemzést lehetett volna végezni. Ezért vállalkoztunk arra, hogy meghatározzuk minden kémiai elem legfontosabb prompt-gamma vonalainak spektroszkópiai adatait.^{6, 12} A minőségi elemzés a mért csúcsok és az adatbázisbeli gamma-vonalak energiájának egyezése alapján végezhető el. A mennyiségi elemzéshez meg kell határozni az elemek tömegét a karakterisztikus csúcsok területe, az ahhoz tartozó hatáskeresztmetszet, a detektor hatásfok, továbbá a mérés körülményeinek egyes adatai (fluxus, mérési idő stb.) alapján. A csúcsterületek aránya, és az abból számítható tömegarány, illetve koncentráció értékek kisebb bizonytalansággal határozhatók meg, mert egy sor módszeres hiba (mint pl. a neutron-önárnyékolás, a gamma-önabszorpció, a nyaláb inhomogenitása stb.) kiesik, ahogyan ez az alábbi képletből is látható:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{A_1}{A_2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (1)$$

ahol m az adott elem tömege, A a csúcsterület, σ a parciális gamma-keltési hatáskeresztmetszet (azaz a termikus hatáskeresztmetszet, az izotópgyakoriság és az emissziós valószínűség szorzata) és ε a detektorhatásfok az adott karakterisztikus energián, az indexek pedig két tetszőleges komponensre vonatkoznak.

3.2. Neutronradiográfia és annak kombinálása a PGAA módszerrel

A neutronradiográfia segítségével hatékonyan vizsgálhatjuk a nyalábprofil és összetett minták belső szerkezetét. A neutronsugárzást megfelelő abszorbens és szcintillátor segítségével látható fénné alakítjuk, majd digitális kamerával lefényképezzük. A képpontok fényessége arányos az adott helyen mérhető fluxussal és a minta transzmissziójával. A kétdimenziós nyalábprofil felvétele után meghatározható a minta radiogramja. A különböző irányokból felvett radiogramok alapján pedig rekonstruálható a minta belső szerkezete.

A szerkezet ismeretében kiválaszthatjuk a minta egyes részleteit, amelyet azután kis keresztmetszetű neutronnyalábbal sugárzunk be. A keletkező prompt-gamma sugárzást ugyancsak kis átmérőjű kollimátorral ellátott detektorral mérjük. A kollimált nyaláb és a kollimált detektor látószögének kereszttezódése által meghatározott ún. izocentrum kb. 0,1 mm-es pontossággal állítható be. A kapott prompt-gamma spektrumok az előzőekben ismertetettek szerint értékelhetők ki.

4. Kísérleti rész

4.1. Vastag tartóba helyezett minták elemzése

Tokba helyezett minták elemzése is lehetséges a PGAA módszerrel. Néhány cm vastag ólom, vagy vastartó természetesen komoly önárnyékolást és önabszorpciót okoz. Ha azonban a tok méretei ismertek, ezek korrekcióba vehetők. Az önabszorpcióval terhelt hatásfok mérésével is könnyen meghatározható: a kalibráló források spektrumát a tokkal együtt kell felvenni.

Kísérleteink során 5 és 15 mm vastag sugárvédelmi ólomtokokat vizsgáltunk. A kalibráló forrásokkal meghatároztuk az egyes tokokra vonatkozó hatásfokokat, majd különböző vegyületet helyeztünk el bennük, és azok elemezhetőségét vizsgáltuk e speciális körülmények között.¹³

4.2. Neutronradiográfiával kombinált PGAA

Ha a tok geometriája és anyaga ismeretlen, akkor neutronradiográfiával kombinált PGAA technikával vizsgálhatjuk a tokba helyezett mintát. A radiogramok alapján a tok falvastagsága meghatározható, míg anyaga a tokra kollimált neutronnyalábbal és az onnan kilépő gamma-sugárzás kollimált detektorral történő vizsgálatával elemezhető. Ezen a módon tetszőleges alakú összetett minta elemezhető.

4.3. In situ PGAA

Ha az átlátszatlan tok nem más mint egy kémiai reaktor, és a minta pedig a reakcióelegy, amelynek az összetétele is változhat, akkor PGAA módszer kémiai reakciók in situ vizsgálatára is alkalmas. A legmegfelelőbb reaktortípus a csőreaktor, amelynek egyik végén engedjük be a reagáló komponenseket, a reakciótermékek a másik végén távoznak, míg a kettő között pl. egy katalizátorágyon zajlik le a kémiai reakció. A reakció a kilépő termékek vizsgálatával, pl. gázkromatográffal, vagy tömegspektrométerrel követhető, míg a reakció elegy változásai az in situ PGAA-val mérhetők. Ez az elrendezés különösen alkalmas katalizátoron kemisorbeált anyagok változó hidrogéntartalmának a vizsgálatára. A katalizátor ágyat a kollimátorok által meghatározott izocentrumba kell helyezni. Neutronradiográfiával pedig a reaktor pontos elhelyezése segíthető.¹⁴

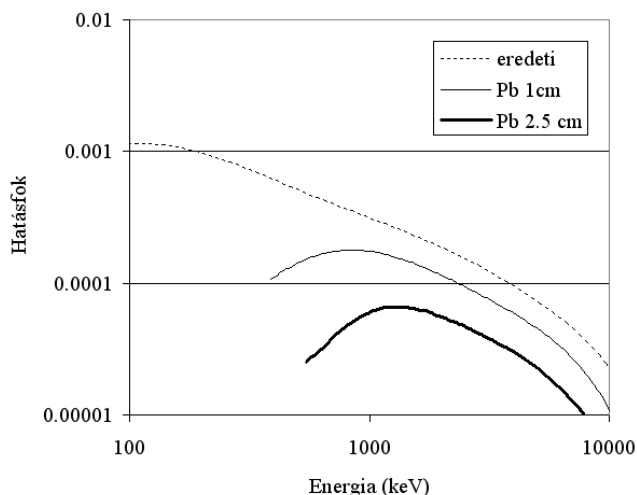
5. Eredmények

5.1. Vastag tokba helyezett minták elemzése

Az 1. ábra a detektálási hatásfokot mutatja az energia függvényében a szokásos elrendezés esetében, illetve 0,5 és 1,5 cm vastagságú ólom tok esetén. Meghatározásuk kalibráló források és prompt-gamma reakciók segítségével történt.¹³

A hatásfok-függvényeket log-log skálán ábrázoltuk. Ahogyan ez várható, kis energiákon drasztikusan csökken

az értékük, az ólom tokban mértek esetén már 2 MeV alatt. A megfelelő hatásfokgörbe alkalmazásával (1) segítségével a mennyiségi analízis a tok nélküli esethez hasonlóan végezhető. Ha csak a tömegarányokra vagyunk kíváncsiak, jó becslést végezhetünk a 2 MeV feletti energiájú csúcsok figyelembevételével még akkor is, ha a falvastagságot nem ismerjük, minthogy itt a hatásfok-görbék lényegében párhuzamosan haladnak, azaz a hatásfokarányok nem függenek jelentősen a vastagságtól.

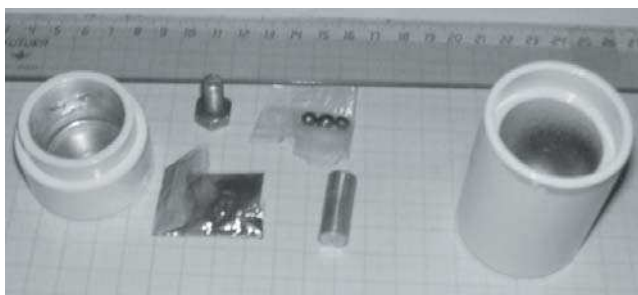


1. Ábra. Detektálási hatások a szokásos elrendezés, illetve különböző vastagságú ólomtokokban mérve.

5.2. Összetett minták vizsgálata neutronradiográfiával kombinált PGAA-val

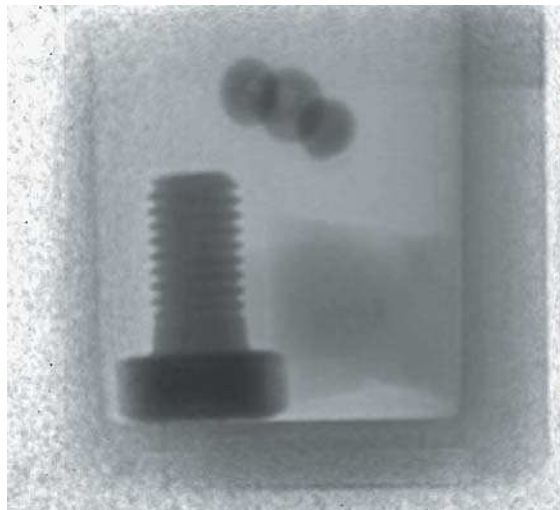
A módszer érzékenységeinek vizsgálatára egy tesztmintát készítettünk. Jelen esetben egy 7 mm vastag, festett ólom tokba helyeztünk különböző anyagokat, egy vas csavart, egy alumínium hengert, három réz gömböcskét teflon zacskóba csomagolva és urán-oxidot ugyancsak teflonban. A 2. ábrán látható fénykép ezeket a tárgyakat mutatja.

Majd a tokot neutronnyaládba helyeztük, és különböző szögek alatt egy sorozat neutronradiográfiás felvételt készítettünk. Az egyes képek felvétele néhány másodpercet vett igénybe. A 3. ábrán az egyik radiogram látható.



2. Ábra. A vizsgált ólomtok különböző anyagokkal (vas, alumínium, réz és urán-oxid).

A képet korrigáltuk a nyalábprofil inhomogenitásával, ezért a széleken, ahol a fluxus már kicsi, digitális zaj jelenik meg. A tok körvonala világosan kivehető, jobbra fent még a matrica árnyéka is látható. Az egyes képeken a 25 mikron vastagságú teflon fóliák gyűrődései is láthatók.



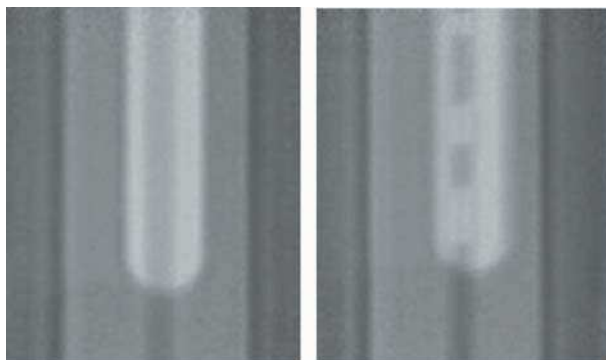
3. Ábra. A tesztminta radiográfiás képe: vas csavar, mögötte halványan az alumínium henger, fölöttük három réz golyó és jobbra ugyancsak halványan az urán-oxid teflon zacskóban.

Azonosításuk után az egyes részleteket az izocentrumba helyeztük és elemzést végeztünk rajtuk. A főkomponensek egyértelműen azonosíthatók voltak. A szomszédos objektumokból származó jelek, amelyeket a szórt neutronok keltettek, kb. két nagyságrenddel gyengébbek voltak a vizsgált anyagénál, azaz az „áthallás” viszonylag kicsi volt.

A képpontok fényességváltozása alapján a nyaláb gyengülésére lehetett következtetni, amelyből az elemi hatáskeresztmetszetek alapján a tömeg számítható volt. Az inhomogén eloszlású urán-oxid por esetében pl. kb. 10% pontossággal egyezett meg a mért és a számított adat.

5.3. In situ PGAA

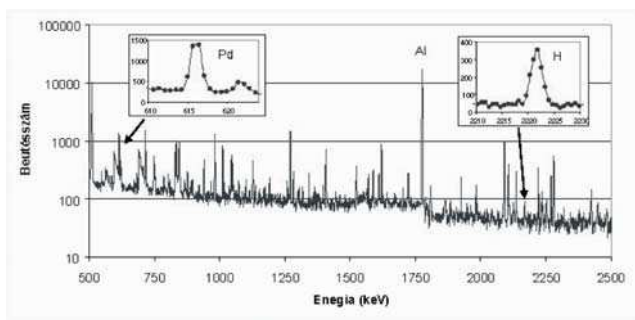
Kétféle vizsgálatot végeztünk, egy megvalósíthatósági tanulmányt és magát a kísérletet. Az első során egy 3 g tömegű alumínium-oxid kerámiacsövet helyeztünk egy 1,6 kg tömegű alumínium házba, amely a reakció hőmérséklet szabályozásának céljait szolgálta. A csőreaktorba palládium katalizátort helyeztünk, amelyen hidrogén adszorpcióját vizsgáltuk. A palládium réteg került az izocentrumba, és a neutronradiográfiás kamerát használtuk a reaktor beállítására.



4. Ábra. A katalitikus csőreaktor radiogramja. A középső világos csík a kerámiacső. A sötét ovális forma pedig az alumínium borítás ablaka, amelyen át a neutronok megvilágítják a reaktort. Két oldal hűtőcsövek láthatók. A második képen a palládium-rétegben buborékok látszanak.

A palládium mennyisége kb. 50 mg volt, míg az alumínium házból kb. 1 g tömeggel egyenértékű mennyiség látszott. Az adszorbeált hidrogén mennyisége 0,25 mg és 0,55 mg közötti volt, míg a kimutatási határ kb. 50 µg volt. 5.3.1.3

A megvalósíthatósági vizsgálat után a katalitikus kísérlet során némileg módosítottunk rendezésen. Csúszs alumínium-oxid kerámia csövet használtunk, átmérője 2 mm volt, tömege pedig 2 g. Bele hígított katalizátortöltetet helyeztünk: 7 mg palládiumot és 100 mg szilícium-karbidot. Alkin-hidrogénezést vizsgáltuk gázkromatográffal követve a reakciót. A következő ábra a prompt-gamma spektrum egy részletét mutatja, ahol jól láthatók a fő komponensek, az Al, a Pd és H vonalai.



5. Ábra. Katalitikus reaktor in situ prompt-gamma spektruma.

A spektrumokat a fent említettek szerint értékeltük ki. Különböző reakciókörülmények között megmértük a H/Pd tömegarányt. A hidrogénhátér ekvivalens mennyisége 70 µg volt, míg a reagáló hidrogén mennyisége 7 és 60 µg között változott. A kimutatási határt ebben az esetben 5

µg-nak mértük.¹⁴ Az eredmények alapján jobban felderíthető volt a katalitikus hidrogénezés mechanizmusa.^{15, 16}

6. Összefoglalás

A prompt-gamma aktivációs analitika jól alkalmazható összetett tárgyak belső részleteinek vizsgálatára. Vastag sugárvédelmi tokba helyezett anyagok a rutin elemzés módszereit alkalmazva elemeztük, csupán a hatásfokfüggvényt helyettesítettük egy olyanal, amely figyelembe veszi a falban lejátszódó önabszorpciót. A neutronradiográfiával kombinált PGAA alkalmas a belső részletek két- és háromdimenziós leképezésére, továbbá a kiválasztott belső részletek elemzésére. A radiogramok alapján az elrejtett anyagok tömege is kiszámítható volt. Hasonló megfontolások alapján kémiai reaktorok belsejében lezajló folyamatokat is vizsgálhatunk. Az általunk összeállított in situ PGAA kísérlet során alkinek hidrogénezését vizsgáltuk sikerrel, miközben a hidrogén kimutatási határa csupán 5 µg volt 7 mg palládium mellett egy 2 g tömegű kerámicsőben.

Köszönetnyilvánítás

Az in situ PGAA kísérleteket a berlini Fritz Haber Intézet és a budapesti Izotópkutató Intézet együttműködésében végeztük, Teschner Detre, Borsodi János és Wootsch Attila hozzájárulását köszönjük. A tokba helyezett minták vizsgálatát részben a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség, és az Országos Atomenergia Hivatal támogatta, köszönet érte.

Hivatkozások

1. Révay, Zs.; Belgia, T. *In Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G. L. Ed.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004** pp. 1–30.
2. Lindstrom, R. M.; Révay, Zs. *In Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G. L. Ed.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004**; pp. 31–58.
3. Molnár, G.L.; Belgia, T.; Dabolcsi, L.; Fazekas, B.; Révay, Zs.; Veres, Á.; Bikit, I.; Kis, Z.; Östör, J. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *215*, 111–115.
4. Révay, Zs.; Belgia, T.; Fazekas, B.; Molnár, G. L. *In Proc. 9th International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, Budapest, Hungary, October 8-12*, Molnár, G.; Belgia, T.; Révay, Zs. Eds.; Springer Verlag, Budapest, Berlin, Heidelberg, **1997**; pp. 783–785.
5. Révay, Zs.; Belgia, T.; Szentmiklósi, L.; Kis, Z. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278*, 643–646.
6. Révay, Zs.; Firestone, R. B.; Belgia, T.; Molnár, G. L. *In Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G. L. Ed.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004** pp. 173–364.
7. Belgia, T.; Kis, Z.; Szentmiklósi, L.; Kasztovszky, Zs.; Festa, G.; Andreanelli, L.; De Pascale, M. P.; Pietropaolo, A.; Kudejova, P.; Schulze, R.; Materna, T.; Ancient Charm Collaboration; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278*, 713–718.
8. Fazekas, B.; Östör, J.; Kis, Z.; Molnár, G. L.; Simonits A. *In Proc. 9th International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, Budapest, Hungary, October 8-12*, Molnár, G.; Belgia, T.; Révay, Zs. Eds.; Springer Verlag, Budapest, Berlin, Heidelberg, **1997**; pp. 774–776.
9. Révay, Zs.; Belgia, T.; Ember, P. P.; Molnár, G.L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2001**, *248*, 401–405.
10. Révay, Zs.; Belgia, T.; Molnár, G. L.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *265*, 261–266.
11. Molnár, G. L.; Révay, Zs.; Belgia, T. *Nucl. Instrum and Meth.* **2002**, *A489*, 140–145.
12. Choi, H. D.; Firestone, R. B.; Lindstrom, R. M.; Molnár, G. L.; Mughabghab, S. F.; Paviotti-Corcuera, R.; Révay, Zs.; Trkov, A.; Zerkov, V.; Chunmei, Z. *In Database of prompt gamma rays from slow neutron capture for elemental analysis*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2007**.
13. Révay, Zs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *276*, 830–836.
14. Révay, Zs.; Belgia, T.; Szentmiklósi, L.; Kis, Z.; Wootsch, A.; Teschner, D.; Swoboda, M.; Schlogl, R.; Borsodi, J.; Zepernick, R. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 6066–6072.
15. Teschner, D.; Borsodi, J.; Wootsch, A.; Révay, Zs.; Havecker, M.; Knop-Gericke, A.; Jackson, S. D.; Schlogl, R. *Science*, **2008**, *320*, 86–89.
16. Teschner, D.; Révay, Zs.; Borsodi, J.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Milroy, D.; Jackson, S. D.; Torres, D.; Sautet, Ph. *Angewandte Chemie*, **2008**, *120*, 9414–9418.

Investigating Hidden Internal Details of Complex Objects with Prompt Gamma Activation Analysis

Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA) is a rapidly developing nuclear analytical technique. Neutrons, when absorbed by atomic nuclei, induce the emission of the characteristic prompt gamma radiation. This radiation is characteristic, i.e. the energy identifies the emitter nuclide, while the intensity is proportional to its amount, thus a qualitative and quantitative analysis can be performed. PGAA is widely used in the industry for the analysis of raw materials and in scientific laboratories for a great variety of investigations.

The most successful PGAA facilities are located at guided neutron beams of research reactors, which provide pure thermal or cold neutrons and low radiation background.

Both neutrons and gamma photons penetrate deep in matter, thus this technique can be used for the investigation of internal composition of the material. When combining with neutron imaging techniques, the internal structure can also be mapped.

The PGAA facility has been operated by the Institute of Isotopes for more than ten years. As a result of the continuous methodological development it became one of the world-leading laboratories in the field and is accepting many guest scientists and trainees every year. A large number of samples have been analyzed from different

fields of application like archaeology, geology, material science or nuclear safety.

Our recent developments, neutron tomography driven PGAA and in situ PGAA enable the investigation of internal structures and compositions of complex objects.

Prompt gamma activation analysis was found to be a useful tool in the investigation internal details of complex objects. Materials placed in thick shielding containers could be analysed with the routine analytical procedure, replacing the efficiency function with one corrected for the self-absorption through the wall of the container. PGAA was combined with neutron radiography. Using radiography, the internal structure could be mapped and different objects inside a complex samples could be identified (Figs 3 and 4). Their compositions were determined with PGAA using beams collimated down to small cross-sections.

The same philosophy was used for the in situ monitoring of a chemical reaction inside a catalytic cell (Figure 4). The detection limit for hydrogen was found to be as low as 5 μg in 7 mg palladium placed in a 2-g reactor tube (Figure 5). The method was successfully applied for the investigation of the mechanism of alkyne hydrogenation.

Régészeti leletek nyersanyagainak azonosítása kémiai összetételük alapján prompt-gamma aktivációs analízis segítségével

KASZTOVSZKY Zsolt* és SZILÁGYI Veronika

MTA Izotópkutató Intézet Nukleáris Kutatások Osztály, Konkoly-Thege M. út 29-33., 1121, Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A régészeti leletanyagok természettudományos (archeometriai) vizsgálatának egyik alapvető problémaköre a felhasznált nyersanyagok – azaz a tárgyak eredetének – azonosítása, az ún. proveniencia vizsgálat. A nyersanyag lelőhelyek megtalálása nemcsak azért fontos, mert a kézműves hagyományok részletesebb megismerését teszi lehetővé, hanem azért is, mert segít megértenünk egy adott korszakban élő népcsoportok és kultúrák vándorlásainak és egymással való kereskedelmi-kulturális kapcsolatainak rendszerét. Az elmúlt évtizedekben a klasszikusnak nevezhető régészeti tipológiai vizsgálatokat egyre nagyobb számban egészítik ki a különféle fizikai jelenségeken alapuló, más-más tulajdonságot vizsgáló és eltérő érzékenységgel műszeres elemzési módszerek. Ezen elemáanalitikai, molekulaspektroszkópiai vagy diffrakciós eljárások a tárgyak ásványos- és szöveti szerkezetéről, kémiai- és izotópösszetételéről szolgáltatnak információt. A régészeti kutatás sajátos igénye, hogy a nagy eszmei értékkel rendelkező leletekről minél kisebb roncsolással – sőt, ha lehetséges, roncsolás nélkül – szerezzük meg a fenti információkat.

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA), amely az anyag néhány cm^3 -nyi térfogatáról ad átlagos kémiai összetételi információt, megfelelően bizonyult a régészeti tárgyak vizsgálatára, mivel teljesen roncsolásmentes. A régészeti kutatások tárgyát képező különféle anyagtipusok (kőzetek, kerámiák, fémek, üvegek) esetében a PGAA nagy biztonsággal határozza meg az összes főelem (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K és H) és az előfordulás függvényében bizonyos nyomelem (B, Cl, Sc, V, Nd, Sm és Gd) összetevőt. Az IKI Nukleáris Kutatások Osztályán 1997 óta használjuk ki a termikus, illetve hidegneutronos PGAA nyújtotta lehetőségeket archeometriai vizsgálatokra. Kutatásaink során megmutattuk, hogy a mérőrendszer jól alkalmazható többek között a kerámiák, a fémek, a pattintott és csiszolt kőeszközök, valamint az üvegek anyagvizsgálatára.^{1,2,3,4}

Jelen cikk keretében ennek a kutatómunkának a fő eredményeit foglaljuk össze. Először ismertetjük a PGAA módszer azon jellemzőit, amelyeket figyelembe kell venni a régészeti tárgyak anyagvizsgálatakor. A továbbiakban a módszer megbízhatóságának tesztelését (standard referencia minták, IAEA összemérés) és más analitikai eljárásokkal (XRF, INAA, EMPA) való összehasonlíthatóságát mutatjuk be. Végül az elmúlt évek kutatási eredményeiből kiválasztott esettanulmányokkal példázuk az IKI archeometriai kutatásainak sikerét.

2. Analitikai megfontolások a PGAA módszer archeometriai alkalmazásában

Az atommagok neutronok befogását követő prompt-gamma sugárzásának detektálásán alapuló PGAA módszer⁵ sajátossága a viszonylag kis intenzitású neutronnyalábbal történő besugárzás, amely a roncsolásmentességet biztosítja. 2006-ig a termikus ekvivalens neutron fluxus $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ volt, amely a neutronvezető csatornák többlépcsős felújítását követően 2007-re $1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ értékre növekedett. Ez az adottság – a neutronbefogási hatáskeresztmetszet $1/v$ függése miatt – a módszer érzékenységét jelentősen (a termikus neutronokkal történő gerjesztéshez képest 50-szeresre) növelte⁶.

A budapesti PGAA berendezés Compton-elnyomós HPGe detektorral működik.^{7,8,9} A spektrumok kiértékelése a Hypermet-PC programmal történik.^{10,11,12,13} A mennyiségi kiértékelés az ún. k_0 -módszerrel végezzük¹⁴. Az alkalmazott spektroszkópiai adatokat összesítő könyvtár osztályunk saját standardizáló mérésein alapul.^{15,16,17,18,19} A pontos kémiai összetételek meghatározása a Révay²⁰ által közöltek szerint történik. A koncentráció adatok mérési hibáit a publikált eljárások^{21,22} szerint határozzuk meg.

Arégészeti tárgyak vizsgálata esetében – az oxigén kivételével – minden fő alkotóelem jól detektálható. Az oxigéntartalom a főelemek átlagos oxidációs állapota alapján számítható ki. A budapesti PGAA rendszer különböző kémiai elemekre vonatkozó érzékenysége, illetve az annak megfelelő kimutatási határok széles tartományban változnak, és elsősorban a neutronbefogási hatáskeresztmetszetek szabják meg az értéküket. Legjobban mérhető elemek a B, Nd, Sm, Gd, míg a legrosszabbul mérhetőek a C, O, F, Pb, Bi.

A PGAA eljárás egyik fontos előnye a régészeti leletek kémiai vizsgálatakor, hogy semmiféle mintaelőkészítést nem igényel. A tárgyak eredeti állapotukban helyezhetők a nyalábra, a mérési pozícióba. A besugárzási idő a legtöbb esetben 1 és 3 óra közötti, amelynek megválasztásához tekintettel kell lenni a kimutatandó összetevőkre, azaz a jól illeszthető, megfelelő statisztikájú csúcsok összegyűjtésére. A precíz mennyiségi analízishez szükség van a detektor határfok és non-linearitás függvényeinek meghatározására, valamint a háttér korrekciók figyelembe vételére. Vastag minták esetén szükséges a neutron önabszorpció és a gamma önárnyékolás hatásának számítása is.

* Kasztovszky Zsolt. Tel.: 06 1 392 2222 / 3143; fax: 06 1 392 2584; e-mail: kzsolt@iki.kfki.hu

3. A PGAA módszer összehasonlíthatósága más módszerekkel

A PGAA mérőrendszerünkkel részt vettünk egy IAEA CRP keretében szervezett összemérésben („proficiency test”), ahol több külföldi, különféle nukleáris analitikai laboratóriummal együtt egy standard referenciaminta (kínai porcelán) kémiai összetételét határoztuk meg. Az összemérések eredményeit az Ügynökség szakemberei összesítették és értékelték. Az általunk mért és közölt koncentráció értékek megfeleltek az Ügynökség által megadott referencia értékeknek.²³

A fenti összemérésen kívül az archeometriai kutatások során több alkalommal végeztünk méréseket különböző nemzetközi geológiai, üveg, stb. standardokon. A mérések reprodukálhatóságát több esetben más analitikai módszerrel végzett párhuzamos mérésekkel is ellenőriztük, melyek ugyanakkor kiegészítő információt is adtak a PGAA-val nem mérhető összetevőkről. A kutatási együttműködéseink folyamán elsősorban a hagyományos neutronaktivációs (INAA), a röntgenfluoreszcens (XRF) és a mikroszondás (EMPA) analízis voltak a kiegészítő mérési technikák.

Az összehasonlítás szerint a PGAA – bár bizonyos elemeknél szisztematikus eltérések tapasztalhatók – jó egyezést mutatott a legtöbb kimutatható elemre.^{23,24}

4. Az archeometriai kutatás története az IKI-ben

Az Izotópkutató Intézet munkatársai először az 1980-as években végeztek archeometriai témájú kutatásokat. Benkő Lázár és munkatársai kerámia leletek, illetve vasolvasztó kemencék építőanyagának termolumineszcens kormeghatározását végezték el.^{25,26} Bíró Tamás és munkatársai röntgenfluoreszcens analízissel vizsgáltak különböző műtárgyakat.^{27,28} A Nukleáris Kutatások Osztályán 1997-ben kezdtük el régészeti tárgyak elemösszetételét vizsgálni prompt-gamma aktivációs analízissel. Kezdetben az MTA Régészeti Intézet, később a Magyar Nemzeti Múzeum kutatóival alakítottunk ki tartós munkakapcsolatot. Néhány esetben a Szépművészeti Múzeum és a Néprajzi Múzeum számára végeztünk méréseket. Azóta folyamatosan fenntartjuk és bővítjük együttműködéseinket hazai és külföldi múzeumokkal, kutatóintézetekkel, egyetemekkel. Az eltelt 12 évben sikeresen alkalmaztuk a PGAA módszert köeszközök, kerámiatárgyak, fémleletek és régészeti üveganyagok, féldrágakövek eredetmeghatározására, amely munkáinkkal nemzetközi elismertséget vívtunk ki.²⁹

5. A régészeti leletek vizsgálatának eredményei

5.1. Köeszközök

A Kárpát-medence őskorának régészeti kutatása jelentős mértékben támaszkodhat az olyan tartósan megőrződő tárgyak, mint a köeszközök vizsgálatára. Mind a pattintott, mind a csiszolt köeszközök nyersanyagai eredeti állapotukban analízálhatók a régészeti tárgyakban, mivel az eszközkészítés során alkalmazott fizikai módosító folyamatok (törés, csiszolás, polírozás) a kémiai és ásványos összetételre nincsenek hatással. Ez azt jelenti, hogy a leletek összetétele alapján a nyersanyag lelőhelyek jó eséllyel

meghatározhatók. Az elemzés legfőbb korlátja, hogy az ép formában fennmaradt köeszközök és a különlegesen ritka, távoli eredetű nyersanyagok esetében a roncsolással járó vizsgálat megengedhetetlen. A PGAA méréseknek ebben az esetben igen nagy jelentősége van.

A leggyakoribb köeszköz nyersanyagok (vulkáni és metamorf, valamint magas SiO₂-tartalmú üledékes vagy vulkáni eredetű kőzetek) besugárzása után a fő alkotók (Si, Ti, Al, Mg, Mn, Fe, Ca, K, Na, H) és néhány nyomelem (a mobilis B, Cl, S, a kevésbé mobilis Sm, Eu, Nd, Gd és Sc, V, Cr, Ni) mutatható ki.

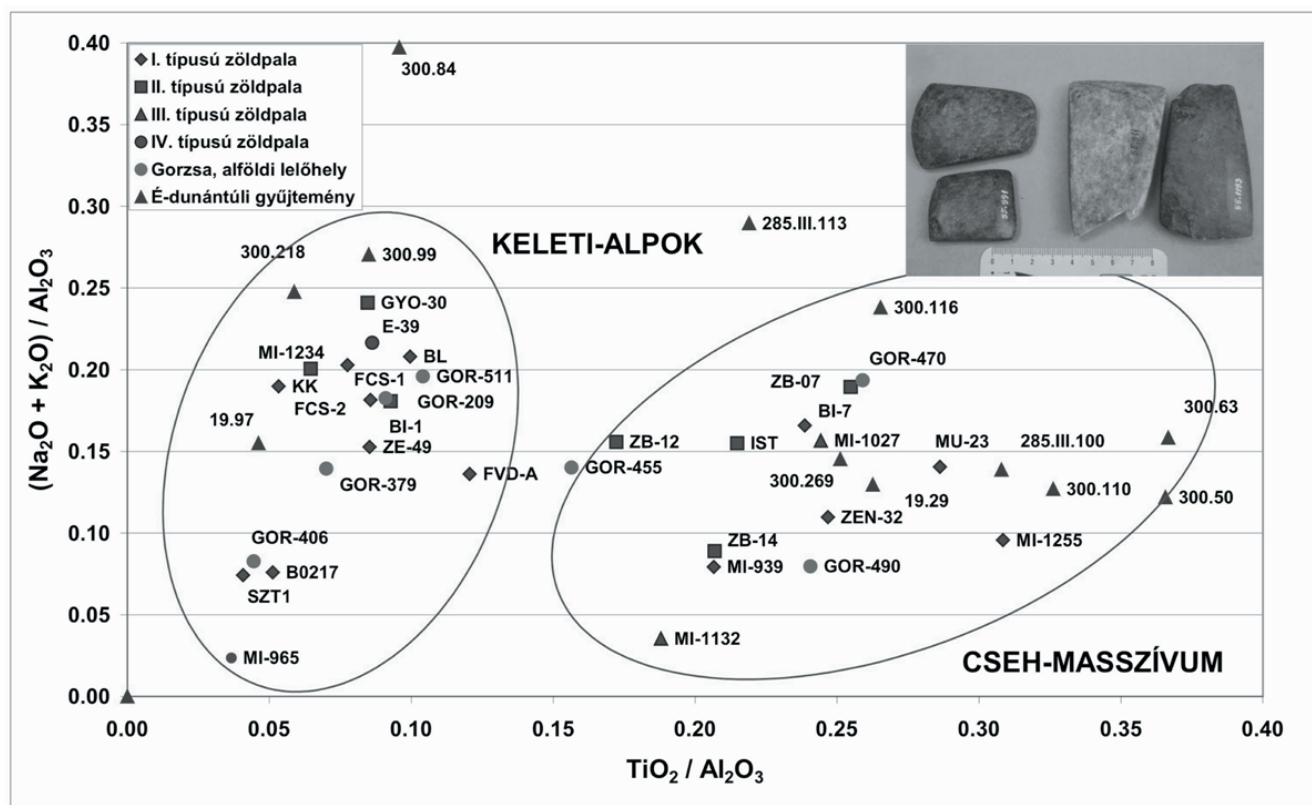
Az archeometriai kutatások fő feladatai közé tartozik az alapadat gyűjtés, az adatbázis építés és az adatok statisztikai elemzése. Ilyen jellegű projekteket indítottunk a 1990-es évek végétől kezdődően a magyarországi pattintott és csiszolt köeszközök témájában. Legtöbb eredményünk a zöld- és kékpala (metamorf) kőzetanyagú köeszközökkel kapcsolatban született. Értelmezéseink szerint ezen köeszköz leleteknek több lehetséges nyersanyag forrása is lehet a régióban (az Alpok keleti peremén vagy a Cseh-masszívumban). Vizsgálataink rámutattak, hogy a fő zöldpala lelőhelyek anyagai jól elkülönülnek egymástól kémiai összetételük alapján (1. ábra). Így lehetővé vált akár teljesen ép zöldpala köeszközök eredetének meghatározása roncsolásmentes módszerrel. Eredményeink révén akár az Alföld közepén található – nyersanyag lelőhelyektől nagy távolságra fekvő – régészeti lelőhelyek esetében is sikerült a felhasznált kőzettípusok eredetét meghatározni és hosszú távú kereskedelmi kapcsolatokat kimutatni.^{30,31}

Hasonló jellegű eredetvizsgálatot végeztünk és végzünk kárpát-medencei bazalt és szaruszirt csiszolt köeszközökön, továbbá obszidián, tűzkő, radiolarit, kvarcporfir, stb. anyagú pattintott köeszközökön.^{32,33,34,35,36}

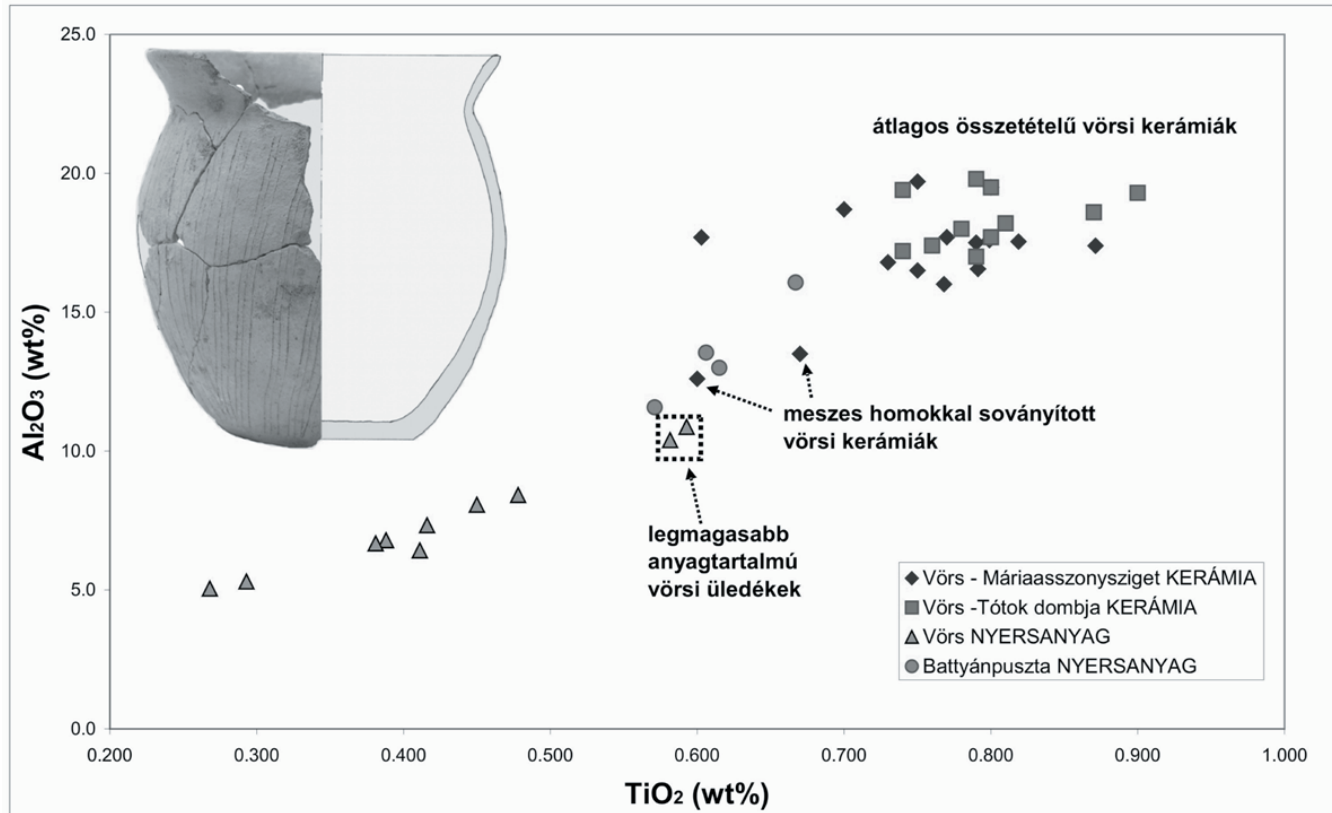
5.2. Kerámiák

A kerámia – amely az egyik leggyakoribb lelet a régészeti ásatásokon – számos információt rejt magában, nemcsak a stílári jegyei, hanem a készítéséhez használt nyersanyagok változatossága miatt is. Anyagvizsgálati szempontból problémát jelent, hogy általában több alapanyag (agyag és durvább szemcsék, pl. homok, zúzott kőzet, pelyva, stb.) keverésével állítják elő, ezért a teljes minta kémiai összetétele a keverék átlagát mutatja. A kompozit jelleg mellett a kerámiakészítési technika (pl. kiégetés) és a kész edény „előéletének” egyéb folyamatai (pl. használat, betemetődés) is befolyásolják a kiinduló kémiai összetételt. Ezen módosító tényezők ismeretében kell értékelní a PGAA-val nyert adatokat, és kell kiválasztani a nyersanyag eredetének meghatározására érdemben hasznosítható elemkoncentrációkat.

Az eredet azonosításában szerepet játszó kémiai elemek geokémiai szempontból tágabb értelemben immobilis (azaz mind az elsődleges, mind a másodlagos elemmobilizációs folyamatoknak, pl. olvadákképződésnek, oldódásnak ellenálló) viselkedésűek, amelyek a kiinduló nyersanyag képződését követően a kerámiakészítés, -használat és betemetődés során mennyiségileg már nem változnak. Ilyen főelemek a Si, Ti és Al, illetve a nyomelemek közül a V, Sc,



1. Ábra. A PGAA-val megvizsgált, magyarországi régészeti lelőhelyekről származó zöldpala csiszolt köeszközök csoportosítási és eredeztetési lehetőségei.



2. Ábra. Vörsei-Máriaasszonysziget és Vörsei-Tótok dombja lelőhelyek bronzkori kerámiáinak TiO_2 - Al_2O_3 összetételi diagramja a kerámia leletek anyagának csoportosítását és a lehetséges nyersanyag lelőhelyekhez való viszonyukat mutatja.

Co, Cr, Ni, Zn, Zr, Y, Hf és a ritkaföldfémek. Ezekkel az eredetre utaló elemekkel szemben a kémiai alkotók másik nagy csoportját azok a fő- (Fe, Ca, részben Mg, Mn, K, Na, P) és nyomelemek (B, Cl, Ba, Sr, Rb) alkotják, amelyek geokémiai szempontból tágabb értelemben mobilisak (azaz mind az elsődleges, mind a másodlagos elemmobilizációs folyamatokban részt vehetnek). Ezeknek az elemeknek a koncentrációja változik a nyersanyag természetes állapotához képest az edénykészítés, pl. agyagtisztítás, szárítás, kiegészítés során, vagy a használatba vétel és betemetődés folyamán. A kerámia „élettörténetének” folyamataira való érzékenyséjük miatt ezek az alkotók csak kivételes esetben tükrözik a kiinduló anyagok összetételét, sokkal inkább az edényhasználatról és az egykori életszintér eltemetődésének körülményeiről adnak információt.

Egy doktori kutatáshoz kapcsolódóan³⁷ a Kis-Balaton térségében fekvő sokperiódusú őskori lelőhely, Vörs bronzkori kerámia leletanyagának vizsgálatába kapcsolódtunk be. Vörs-Máriaasszonysziget és Vörs-Tótok dombja lelőhelyek bronzkori kerámia leletanyagából származó töredékek esetében a mikroszkópos közettani és műszeres ásványtani vizsgálatok nem mutattak ki lelőhely-specifikus különbséget. Kérdéses maradt azonban, hogy a két település kerámiakészítési (elsősorban nyersanyag használati) szokásaiban van-e különbség. Emellett arra vonatkozóan is kerestük a bizonyítékot, hogy a helyi, edénykészítésre kevésbé alkalmas nyersanyagokat vagy a legközelebbi, ma is ismert agyaggyerő hely (Battyánpusztá) anyagát használták-e kerámiakészítéshez.

A nyersanyagok azonosítására elsősorban a főelem összetevők adatait alkalmaztuk. A 2. ábra diagramjában olyan immobilis főelemeket – Al_2O_3 és TiO_2 – választottunk ki bemutatásra, amelyek megbízhatóan jellemzik a kiinduló kerámia nyersanyagok összetételét. Amint azt a 2. ábra is mutatja, a két település kerámia leleteinek összetételében nem lehet különbséget találni. A Vörs-Máriaasszonysziget lelőhelyről származó minták közül azonban két töredék is kitűnik, amelyeknek nemcsak ezen a diagramon, hanem szinte minden immobilis elem tekintetében is eltérő az összetétele. A leleteket mikroszkóp alatt megvizsgálva bebizonyosodott, hogy összetételük az alapanyaghoz szándékosan adagolt segédanyag (meszes homok) miatt eltérő.³⁷

A lehetséges nyersanyag forráshelyek közül az immobilis fő- és (a részben XRF mérésekből származó) nyomelem adatok tekintetében a battyánpusztai – azaz a fizikai tulajdonságai alapján alkalmasabb, bár távolabb található – a valószínűbb. Különösen igaz ez a meszes homokkal soványított edények esetében. A 2. ábra azt is megmutatja, hogy a közvetlenül Vörsről gyűjtött felszín közeli üledékek között is előfordul olyan, amelynek kémiai összetétele közeli a kerámiákéhoz, a vörsi nyersanyag átlagos összetétele azonban távolabb esik a kerámiákétól. A mintákon végzett makroszkópos megfigyelések is azt igazolták, hogy fizikai tulajdonságai (elsősorban gyenge plaszticitása) kevésbé teszik alkalmassá ezt a nyersanyag típust kerámia készítésére. Eredményeinkkel alátámasztottuk, hogy a bronzkori Vörs-Máriaasszonysziget és Vörs-Tótok dombja településeken a fazekasok – felismerve a helyi, könnyen hozzáférhető nyersanyagok alkalmatlanságát – egy távolabbi helyről származó nyersanyagot használtak.

5.3. Fémek

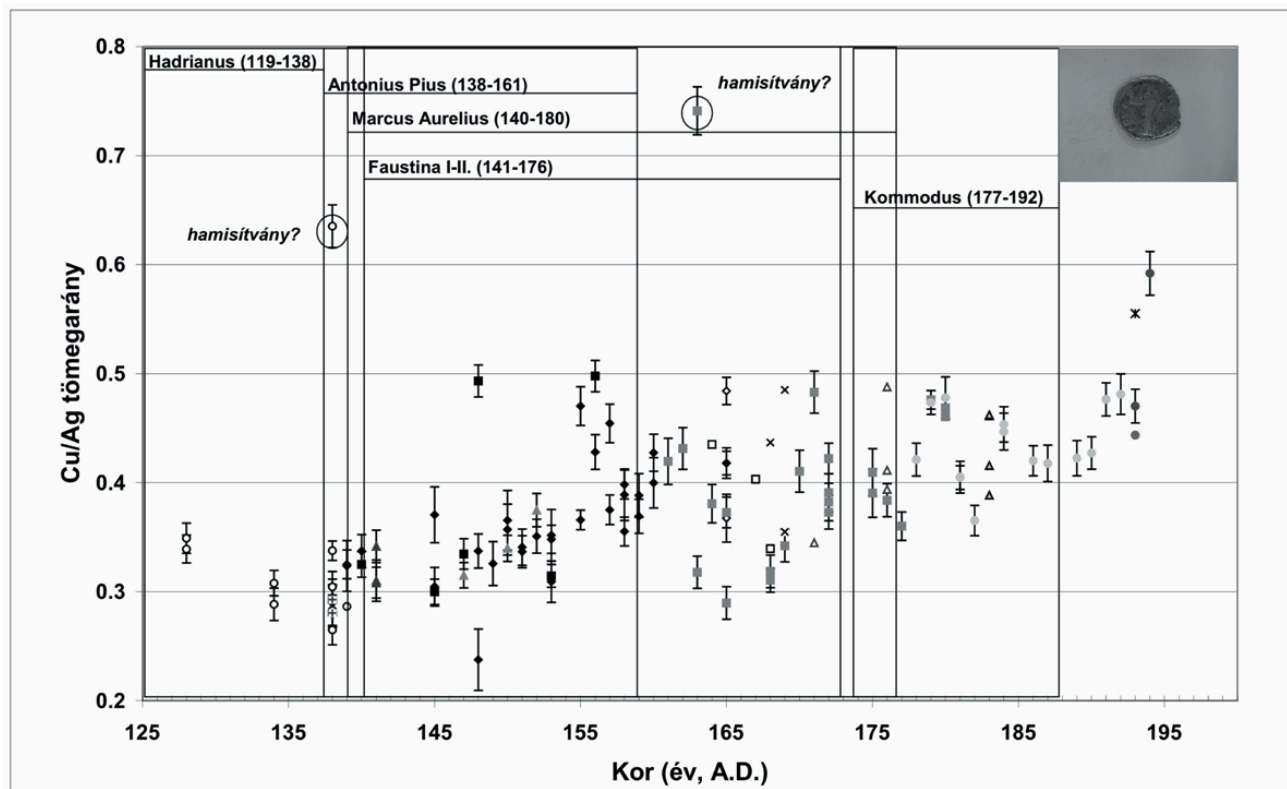
A régészeti lelőhelyeken – korszakoktól és kultúráktól függően – különféle fémekből és ötvözetekből készült tárgyak is előkerülhetnek (pl. vas, bronz, ezüst, arany). Az egyes korokban elterjedt ismeretek alapján nevezték el pl. a vaskort, a bronzkort, és Magyarországon a rézkort. A tárgyak készítése során alkalmazott nyersanyagok (érc) és azok megmunkálásának megismerése a nyersanyagok lelőhelyeinek azonosítását és a vizsgált kultúra fémműves technikájának megismerését teheti lehetővé.

Osztályunkon az elmúlt évtizedben nemesfémek és ötvözeiteinek (pl. római kori ezüst pénzek)³⁸, vastárgyak (pl. középkori kardok), illetve réz és ötvözeiteinek (pl. római kori fibulák, középkori angol sárgaréz sírfeliratok és domborművek)³⁹ analízisével foglalkoztunk. Analitikai szempontból nehéz feladat a jelentős százalékból egyetlen, közepes vagy nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszetű nehezelemet (pl. Ag, Cu) tartalmazó mátrixban a kulcsfontosságú, de csak mellék- vagy nyomelemnyi mennyiségben előforduló, illetve a nagyobb mennyiségű, de kis befogási hatáskeresztmetszetű egyéb kémiai alkotók (pl. Sn, Pb) kimutatása. A bronzban például a réz, mint fő alkotó mellett az ólom, ón, cink jelenlétét csak megközelítőleg 1 súly% felett lehet kimutatni. Hasonlóan, más nyomelemekre is sokszor csak egy felső becslést (kimutatási határt) tudunk megadni.

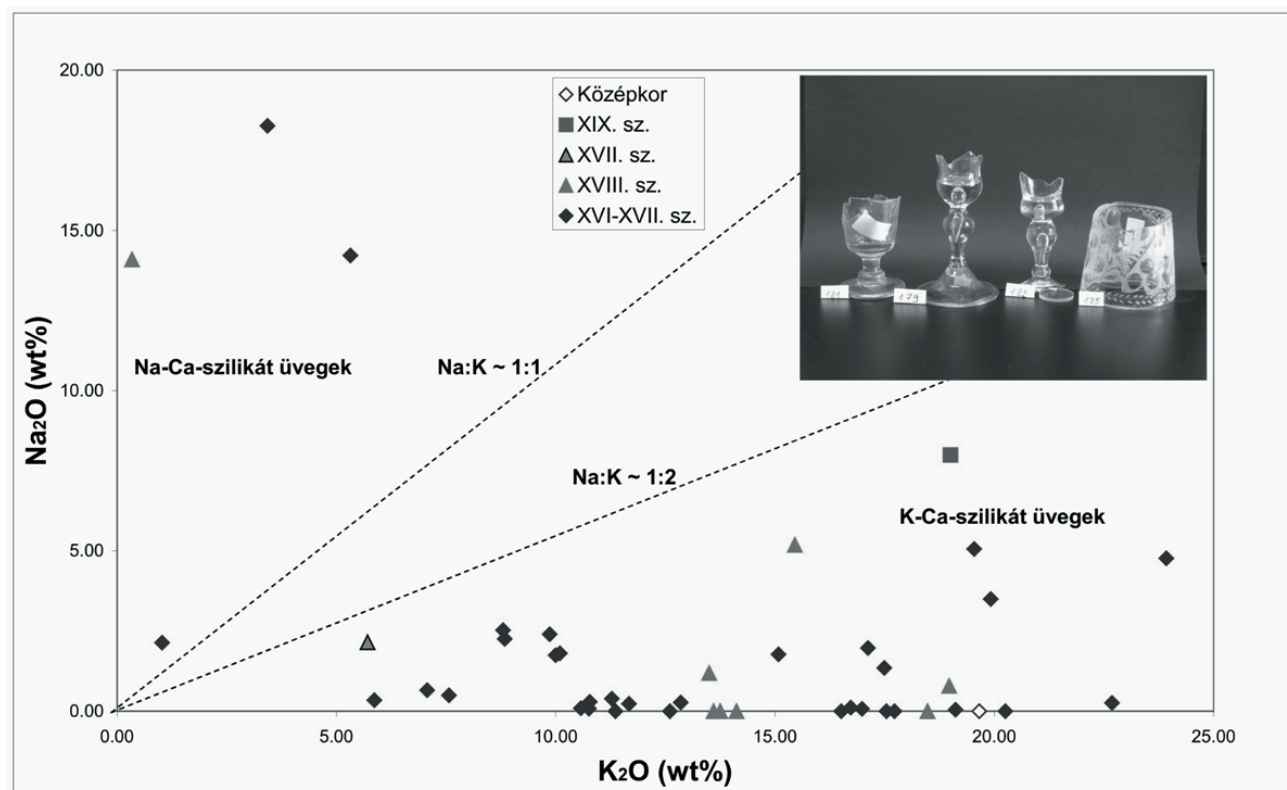
Egy vizsgálatosorozat keretében Lengyelország területén feltárt római kori lelőhelyek ezüstpénzeinek összetételét határoztuk meg³⁸. A PGAA-mérések során az jelentette az egyik fő nehézséget, hogy a nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszetű ezüst prompt gamma spektruma igen összetett, nagyszámú kis-közepes intenzitású csúccsal jellemezhető a teljes energiatartományban, így az ezüst csúcsai interferálnak más elemek csúcsaival. Másrészt az ezüst felaktiválódásának veszélye miatt (az ^{110}Ag felezési ideje 250 nap) a besugárzási időt korlátozni kellett. Ennek ellenére a római kori ezüstpénzek esetében sikerült meghatároznunk a Cu/Ag arányt (az eredményeket közvetve SEM-EDS mérések is igazolták). A mért réztartalom, azaz a Cu/Ag tömegarány (3. ábra) a Római Birodalom egymást követő uralkodói periódusaiban egyre magasabb értékeket ért el, vagyis a pénzek ezüsttartalma fokozatosan csökkent, anélkül, hogy ez a tárgy külső megjelenésében megmutatkozott volna. A jelenség kézenfekvő magyarázata, hogy a császárok – a kül- és belviszályok miatti gazdasági nehézségekre reagálva – mesterségesen devalválták a fizetőeszközt. A régészeti módszerektől teljes egészében független PGAA vizsgálatokkal egyértelműen igazolni lehetett a római kori pénzverés körülményeinek változását.

5.4. Üvegek

A történelmi üvegek műszeres anyagvizsgálatára már évtizedekkel ezelőtt felmerült az igény a régészek és a történészek részéről, mivel a tipológiai jegyek alapján a legtöbb esetben nem azonosíthatóak egyértelműen az üvegyártó műhelyek. Ebben nagy segítséget nyújtanak a roncsolásmentes elemanalitikai módszerek, különösen pedig a PGAA. Az üveg alkotói nagy mennyiségben (>50%) tartalmazznak SiO_2 -ot, ami mellett az olyan mellék- és nyomelemek kimutatásának van jelentősége, mint a



3. Ábra. Az ezüst dénár kémiai összetételbeli (Cu/Ag aránybeli) változásának nyomon követése a Római Birodalom egymást követő uralkodási periódusaiban.



4. Ábra. Lengyelországi középkori és barokk üvegtárgyak összetételének megoszlása az alapüveg típusok között.

folyósítók hozzáadásából származó Na₂O, K₂O, B₂O₃ és P₂O₅, az egyéb adalékanyagokból eredő As₂O₃, BaO vagy a színezőként alkalmazott PbO, SnO₂ vagy CoO (CuO). Ezen

elemek közül a Si, Na, K és különösképpen a B, valamint az egyéb fő alkotók megbízhatóan kimutatható a PGAA módszerrel. Számos, az üvegek archeometriájában jelentős

nyomelem (Sb, Sr, Rb, Y, Zr, Zn) a berendezés kimutatási határai alatti mennyiségben fordul elő a mintákban. Ezek analizésére más módszerekkel történő párhuzamos vizsgálat szükséges. A PGAA – a H₂O-tartalom mérésén keresztül – ígéretes lehetőséget nyújt a történelmi üvegek mállottsági állapotának vizsgálatára is.

A fent ismertetett elemek közül a bór kimutatásának azért van nagy jelentősége, mert ismereteink szerint a XVII. századtól kezdve mesterségesen adagoltak bóraxot luxus üvegtermékek alapanyagiként. Így a bór mennyiségének mérésével közvetve a tárgyak készítésének ideje is meghatározható. Másrészt a PGAA szinte az egyetlen roncsolásmentes módszer, mellyel nyomnyi mennyiségű (min. 0,3 µg/g) bór kimutatható az üveghez hasonló mátrixokban. Ezáltal egyedülállóan alkalmas a nagy kulturális értékű, általában igen alacsony B-tartalmú történelmi üvegleletek vizsgálatára.

Munkánk során középkori és barokk (XVI-XIX. sz.), elsősorban Lengyelországból származó üvegek vizsgálatát végeztük el^{24,40}. A műtárgyak nagyobb része (75%-a) a közkedvelt velencei (muránói) üveg stílusában (façon de Venise) készült (XVI-XVII. század). A Na₂O és K₂O koncentrációk meghatározásával a főbb történelmi alapüveg típusok (káli- és nátronüvegek) jól elkülönültek egymástól (4. ábra). Érdekes azonban, hogy a külső megjelenés ellenére az általunk vizsgált üvegtárgyak túlnyomó többsége nem nátronüveg (mint a velencei üveg), hanem káliüveg. A CaO mennyisége minden esetben meghaladta a 3 súlyszázalék

koncentrációt, ami alapján Ca-tartalmú adalékanyag – általában mészkő – hozzáadása feltételezhető. A nyomnyi (0,01–0,06 tömegszázaléknyi) B₂O₃-tartalom mérésével beigazolódott, hogy a vizsgált leletegyüttes barokk tárgyai esetében nem azonosítható a XVII. századtól megjelent új technika, a bórax használata. Ezzel szemben a szintén ebben a korban bevezetett arzén tartalmú (>0,2 súly% As₂O₃) luxusüvegek a vizsgált tárgyak között is előfordultak.

6. Összefoglalás

Az intézetünkben folyó prompt-gamma aktivációs analízis 1997-ben indult új alkalmazása, az archeometriai, azaz a régészeti tárgyak kémiai vizsgálatára irányuló kutatás, egy időszaki és eredményes kutatási területnek bizonyult. Munkánkban köszönhetően bebizonyosodott, hogy a PGAA jól alkalmazható a különféle (kőzet, kerámia, fém, üveg) anyagú leletek kémiai vizsgálatában. Mindemellett alapvetően fontos, hogy alkalmazása más elemek kimutatására érzékeny műszeres analitikai módszerekkel együtt történjen. A módszer roncsolásmentes jellegét hasznosítva a prompt-gamma aktivációs analízist a nemzetközi archeometriai kutatásban is ismertté tettük.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Budapesti Neutron Központnak a kutatási együttműködések támogatásáért.

Hivatkozások

- Kasztovszky, Zs.; Antczak, M.M.; Antczak, A.; Millan, B.; Bermúdez, J.; Sajo-Bohus, L. *Nukleonika* **2004**, 49, Nr. 3, 107-113.
- Sajo-Bohus, L.; Antczak, M.M.; Greaves, E.D.; Antczak, A.; Bermúdez, J.; Kasztovszky, Zs.; Poirier, T.; Simonits, A. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 265, No. 2, 247-256.
- Sándor, Zs.; Tölgyesi, S.; Gresits, I.; Kasztovszky, Zs. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2002**, 254, No. 2, 283-288.
- Kasztovszky, Zs.; T. Biró, K. In *Proceedings of 34th International Symposium on Archaeometry* Institución „Fernando el Católico”, Zaragoza, **2006**, 301-308.
- Révay, Zs.; Belgia, T. In *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G.L., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/New York, **2004**, pp 1-30.
- Révay, Zs.; Belgia, T.; Kasztovszky, Zs.; Weil, J.L.; Molnár, G.L. *Nucl. Instr. Meth. B* **2004**, 213, 385-388.
- Belgia, T.; Révay, Zs. In *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G.L., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/New York, **2004**, pp 71-111.
- Fazekas, B.; Révay, Zs.; Östör, J.; Belgia, T.; Molnár, G.; Simonits, A. *Nucl. Instr. Meth. A* **1999**, 422, 469-473.
- Molnár, G.L.; Révay, Zs.; Belgia, T. *Nucl. Instr. Meth. A* **2002**, 489, 140-159.
- Phillips, G.W.; Marlow, K.W. *Nucl. Instr. Meth.* **1976**, 137, 525.
- Fazekas, B.; Östör, J.; Kis, Z.; Molnár, G.; Simonits, A. In *Proceedings of 9th International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics*, Molnár et al., Eds.; **1997**, p 774.
- Révay, Zs.; Belgia, T.; Ember, P.P.; Molnár, G.L. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2001**, 248, 401-405.
- Révay, Zs.; Belgia, T.; Molnár, G.L. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 265, 261-265.
- Molnár, G.L.; Révay, Zs.; Paul, R.L.; Lindstrom, R.M. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1998**, 234, 21-26.
- Révay, Zs.; Molnár, G.L. *Radiochim. Acta* **2003**, 91, 361-369.
- Révay, Zs.; Molnár, G.L.; Belgia, T.; Kasztovszky, Zs.; Firestone, R.B. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2000**, 244, 383-389.
- Révay, Zs.; Molnár, G.L.; Belgia, T.; Kasztovszky, Zs.; Firestone, R.B. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2001**, 248 (2), 395-399.
- Choi, H.D.; Firestone, R.B.; Lindstrom, R.M.; Molnár, G.L.; Mughabghab, S.F.; Paviotti-Corcuera, R.; Révay, Zs.; Trkov, A.; Zerkín, V.; Chunmei, Z. *IAEA* **2007**.
- Révay, Zs.; Firestone, R.B.; Belgia, T.; Molnár, G.L. In *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G.L., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/New York, **2004**, pp 173-364.
- Révay, Zs. *Anal. Chem.* **In print**, DOI:10.1021/ac9011705.
- „GUM”: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISO, Geneva, **1993**.
- Révay, Zs. *Nucl. Instr. Meth. A* **2006**, 564, 688-697.
- Kasztovszky, Zs. *Archeometriai Műhely* **2007**, 2007/2, 49-54.
- Kasztovszky, Zs.; Kunicki-Goldfinger, J.J.; Dzierzanowski, P.; Nawrońska, G.; Wawrzyniak, P. *Archeometriai Műhely* **2005**, 2005/1, 48-57.
- Benkő, L. *Iparrégészeti/Industrial Archaeology II.* **1984**, 263-272.
- Benkő, L. *Archaeometrical Research in Hungary I.* **1988**, 71-81.
- Biró, T.; Pátkai, Gy. In: *Abstract Volume of the International Symposium on Archaeometry, Naples* **1983**, 14.

28. Biró, T. In: Studien zur Machtsymbolik des mittelalterl Ungarn, Insignia Regni Hungaria I, Hung. Nat. Mus.; **1983**, 161-172.
29. Kasztovszky, Zs.; Révay, Zs.; Belgya, T.; Szilágyi, V.; T. Biró, K.; Szakmány, Gy.; Gherdán, K. In Nuclear Techniques for Cultural Heritage Research, IAEA Publication, **in print**, pp. 133-143.
30. Friedel, O. MSc Thesis, Eötvös Loránd University, Budapest, 2008.
31. Szakmány, Gy.; Kasztovszky, Zs. *European Journal of Mineralogy* **2004**, *16*, 285-295.
32. Füri, J.; Szakmány, Gy.; Kasztovszky, Zs.; T. Biró, K. In *Proceedings of 5th Workshop of the IGCP/UNESCO Project No. 442, Slovak Geol. Mag.*, Bratislava, 10, 1-2, **2004**, 97-104.
33. Szakmány, Gy.; Starnini, E.; Horváth, F.; Szilágyi, V.; Kasztovszky, Zs. *Őskoros Kutatók 6. Ősszejövedele Kőszeg*
34. Kasztovszky, Zs.; T. Biró, K. *Archeometria Műhely* **2004**, *1/1*, 9-15.
35. Markó, A.; T. Biró, K.; Kasztovszky, Zs. *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hung.* **2003**, *54*, 297-314.
36. Kasztovszky, Zs.; T. Biró, K.; Markó, A.; Dobosi, V. *Archeometry* **2008**, *50*, 1, 12-29.
37. Gherdán, K.; Szakmány, Gy.; Tóth, M.; T. Biró, K. *Archeometriai Műhely* **2007**, *2007/2*, 21-32.
38. Kasztovszky, Zs.; Panczyk, E.; Fedorowicz, W.; Révay, Zs.; Sartowska, B. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, *265*, (2), 193-199.
39. Kasztovszky, Zs.; Visser, D.; Kockelmann, W.; Pantos, E.; Brown, A.; Blaauw, M.; Hallebeek, P.; Veerkamp, J.; Krook, W.; Stuchfield, H.M. *Il Nuovo Cimento C* **2006**, *30* (1), 67-78.
40. Kasztovszky, Zs.; Kunicki-Goldfinger, J. *Archeometriai Műhely* **2008**, *2008/V/3*, 51-58.

Provenance study of archaeological objects with Prompt Gamma Activation Analysis based on chemical properties

Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA) has been applied for archaeometric studies since 1997 at the Institute of Isotope, HAS. Since then, it has developed to be a well established method for analyzing several types of archaeological objects (stone, ceramic, metal, glass) with relevant certainty. The main advantage of PGAA is that while it is suitable for multielemental (panorama) analysis, it can be regarded absolutely non-destructive because

of the relatively low intensity of the neutron beam. PGAA was tested from methodological point of view. The reliability of the method has been occasionally checked through proficiency tests and parallel measurements of archaeological samples with other methods (INAA, XRF and EMPA) as well. This paper reviews the main results of the archaeometric research by PGAA at the Department of Nuclear Research.

Prompt gamma aktivációs analitikai vizsgálatok vulkáni kőzeteken a Balaton-felvidéktől Észak-Patagóniáig

GMÉLING Katalin,^{a*} PÉCSKAY Zoltán,^b Miguel J. HALLER,^c Gabriela Isabel MASSAFERRO,^c NÉMETH Károly^d

^aMTA Izotópkutató Intézet Nukleáris Kutatások Osztály, Konkoly Thege Miklós utca 29-33., 1121 Budapest, Magyarország

^bMTA Atommagkutató Intézet, Bem tér 18/C, 4026 Debrecen, Magyarország

^cUniversidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco – CONICET, Avda. Boulevard Brown 2915 (9120) Puerto Madryn, Argentina

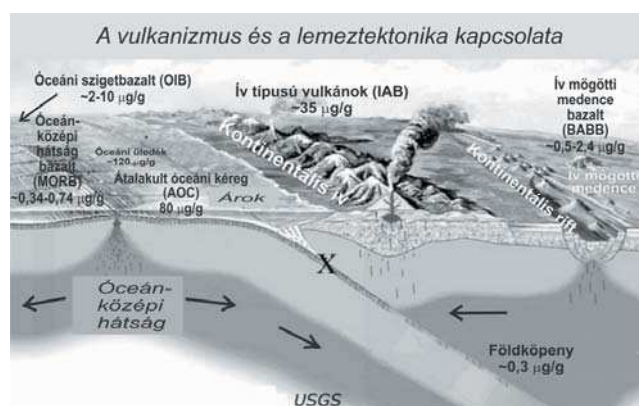
^dVolcanic Risk Solutions, Massey Egyetem, Private Bag 11 222, Palmerston North, Új-Zéland

1. Bevezetés

A geokémia tudományága a geológia és a kémia módszereit ötvözve alakult ki. A geokémia a kémiai elemek vizsgálatán keresztül kutatja a geológiai folyamatokat, a Föld kialakulásának körülményeit próbálja feltárni, követve a Föld mintegy 4,5 milliárd éves fejlődését, egészen a jelenleg is zajló folyamatokig. Ennek a ma is dinamikusan fejlődő tudománynak az előretörését jelentős részben a technikai fejlődés, az analitikai módszerek finomodása határozza meg. Kezdetben csupán a főkomponenseket tudták kimutatni, majd idővel a nyomelem-koncentrációk pontos mérésére is alkalmas módszereket fejlesztettek. Az egyre nagyobb mennyiségű geokémiai adat statisztikai feldolgozása általános geokémiai következtetésekre adott lehetőséget. A nyomelemek pontosabb kémiai meghatározása révén már kvantitatív petrogenetikai modellszámításokat lehetett végezni. A nyomelem-analízis és a radiogén izotóp-geokémia együttes használatával pedig egy új kutatási terület, a Föld kémiai fejlődését vizsgáló kémiai geodinamika született meg. Kihívást már csak a nehezen mérhető nemesgázok és könnyű elemek koncentrációjának pontos meghatározása, valamint azok izotóparányainak mérése jelent. A bór koncentrációjának pontos mérésére is csak az utóbbi évtizedekben nyílt lehetőség. Ezt követően rajzolódott ki a bórnak mint fluid-mobilis könnyű elemnek a geokémiai jelentősége, ami a fluidumok körforgásának vizsgálatát és a geotektonikai környezetek elkülönítését illeti.

A prompt gamma aktivációs analízis (PGAA) a geokémiában viszonylag új módszernek számít. Teljes kőzetek főelemanalízisére és néhány nyomelem koncentrációjának mérésére alkalmas. Jelentősége a főelemoxidok egyszerű meghatározásán kívül főként a bór, valamint a hidrogén és a klór kis koncentrációban is pontos mérésén alapszik. Az utóbbi években megnőtt azoknak a geokémiai tárgyú tudományos cikkeknek a száma, amelyekben a PGAA módszert alkalmazták teljes kőzetek bór-, illetve klórtartalmának meghatározására.

A vizsgált vulkáni kőzetek bórtartalma a képződési körülmények és a tektonikai helyzet függvényében változik (1. ábra). Környezetükhöz képest nagy bórtartalmú kőzeteket általában a szubdukciós zónákat követő szigetív vagy kontinentális ívvulkáni területeken találunk, mint például Japán, a Kuril-szigetek, Kamcsatka vagy éppen az



1. Ábra. A különböző tektonikai helyzetű vulkáni képződmények átlagos bórkoncentráció eloszlása.

Andok mészkalkáli tűzhányói. A kontinensek belseje felé, az ívtől távolabb megjelenő vulkáni kőzetek bórtartalma már alacsonyabb, akárcsak az óceáni lemezek belsejében található szigetbazaltoké, mint amilyen Hawaii vagy a Galápagos-szigetek. Azonban a legalacsonyabb bórtartalmú vulkáni kőzetek az óceánok mélyén, az óceánközépi hátságok mentén kerülnek a felszínre. Példaként ebben a tanulmányban a Balaton-felvidékről és Észak-Patagóniából (Argentína) származó alkáli bazaltokat hasonlítottunk össze, kémiai összetételüket és korukat figyelembe véve, hogy megállapítsuk a hasonlóságokat és összefüggéseket a tektonikai és a képződési környezet szempontjából.

2. Prompt gamma aktivációs analízis a geokémiában

A mérési technikák fejlődésével növekszik a könnyű elemek szerepe a geokémiában. Egyre több olyan elem kerül a geokémikusok látókörébe, amelyek segítségével szélesebb körű információt nyerhetnek a földtani folyamatokról. Az aktivációs analitikával foglalkozó fizikusok és vegyészek által kifejlesztett prompt gamma aktivációs analitika (PGAA) új lehetőséget teremtett a geokémikusok számára a bórkoncentráció mérését és az abból levonható következtetéseket illetően. Az új bórkoncentrációadatok a vulkanitokból már rendelkezésre álló adatokat kiegészíthették, illetve alátámasztották, vagy újabb információval szolgáltattak a képződési körülményekről.

*Főszerező. Tel.: +36-1-392-2222/3214 mellék; e-mail: gmeling@iki.kfki.hu.

A bór koncentrációjának mérése nem egyszerű feladat. A bórnak többek közt kicsi a tömegszáma, illetve bizonyos mérési módszerek esetén a mintaelőkészítés bonyolult feladat. Talán ez az egyik oka annak, hogy a bór geokémiai vizsgálata csak az utóbbi egy-két évtizedben kezdett elterjedni. A teljes kőzetek bórkoncentráció-mérésére az egyik legalkalmasabb módszer a PGAA, amely roncsolásmentesen biztosítja a bór nagy pontosságú mérését még kis koncentráció esetén is. Hazánkban található az egyik, nemzetközi geokémiai kutatásokban is sokat publikált PGAA-eszköz,¹⁻⁹ amelyet az MTA Izotópkutató Intézet Nukleáris Kutatások Osztálya üzemeltet.

A PGAA módszer előnye a teljes kőzetek B-koncentrációjának mérése során az, hogy (1) szinte nincs szükség mintaelőkészítésre – kőzetdarabok, por, folyadék és illó minták egyaránt vizsgálhatók – ami csökkenti a minta elszennyezésének kockázatát és a bór és más illó elemek távozásának lehetőségét, valamint (2) a PGAA a főelemeken kívül a nyomelemek közül a bór mellett különösen érzékeny a klór, a gadolínium és a hidrogén kimutatására is, amely elemek csak kevés más módszerrel és esetenként elég nehezen határozhatók meg.

A budapesti PGAA-berendezés a KFKI területén található 10 MW-os kutatóreaktor leghosszabb (35 m) hidegneutron (20 K) nyalábjához kapcsolódik.¹⁰⁻¹² A vizsgálni kívánt mintát egy szűkíthető, maximum 4 cm²-es felületű neutronnyalábbal sugározzuk be, miközben a felaktivált mintából származó gamma-fotonokat egy nagy tisztaságú, kompton elnyomással ellátott germániumdetektorral detektáljuk. A mérési idő a minta összetételétől és méretétől függően néhány perc és pár óra közt változik. A gamma-spektrumot 30 keV–11 MeV energiatartományban vesszük fel. A gamma spektrum kiértékeléséhez a Hypermet PC programot használjuk.

Az inhomogén geológiai mintákat mérés előtt, a homogenizálás végett célszerű porítani és 105 °C-on 12 órán át szárítószekrényben kiszárítani. A méréshez elegendő 1-2 g mintát teflon (FEP)-zacskóba csomagolni. A homogén kőzeteket nem feltétlenül szükséges porítani. A mért főelemek oxidos koncentrációját az elemek oxidációs száma alapján adjuk meg, és az értékeket 100% összegre számítjuk. A teljes vasat Fe₂O₃ formában tüntetjük fel. A PGAA mérések során a minta pontos hidrogénkoncentrációját mérjük, és ebből számítjuk a minta H₂O-tartalmát tömegszázalékban.

A budapesti PGAA-berendezés pontosságának, reprodukálhatóságának, megbízhatóságának, azaz precizitásának mértékét nemzetközi geológiai standardokon és korábban ICP-MS, XRF és TIMS módszerekkel már mért minták PGAA-val való újramérésével vizsgáltuk.^{3,13-14} A geológiai referenciamintákon végzett PGAA-mérések jó egyezést mutattak a standard adatokkal.¹³ A főelemoxid-értékek relatív hibája általában 1% körüli, a kimutatási határhoz közeli koncentrációk esetén nagyobb, akár 3% feletti is lehet. A relatív hiba a mért elem érzékenységtől, az abszolút koncentrációtól és a mérési körülményektől is függ. Általában a bórkoncentráció-értékek relatív hibája 1% alatti.

A budapesti PGAA-berendezéssel 2002-ben kezdtük mérni elsőként a magyarországi vulkáni kőzetek bór-tartalmát. A

Börzsönyből, a Visegrádi-hegységből,^{7, 13, 15} a Mátrából és a Tokaji-hegységből⁸ származó mintákat közép-szlovákiai,¹³ valamint a Keleti-Kárpátokból (Kelemen, Görgény, Hargita¹⁴) származó minták vizsgálata követte. Számos nemzetközi együttműködés született, amely arra épült, hogy kihasználja a berendezés nyújtotta egyszerű, viszonylag gyors és pontos bórkoncentráció mérési lehetőséget teljes kőzetekben. Ezek keretében Görögországból Szírosz-szigetéről metamorf kőzeteket,⁴⁻⁵ a Dramala komplexumból köpenykőzeteket,¹⁻² valamint fekete-tengeri üledékeket,⁶ Grönlandról szieniteket,¹⁶ az Alpokból metamorf kőzeteket,¹⁻² míg Lengyelország déli részéről vulkáni¹⁷ és magmás intruzív¹⁸ kőzeteket, a Balaton-felvidékről pedig alkáli bazaltokat⁹ vizsgáltunk.

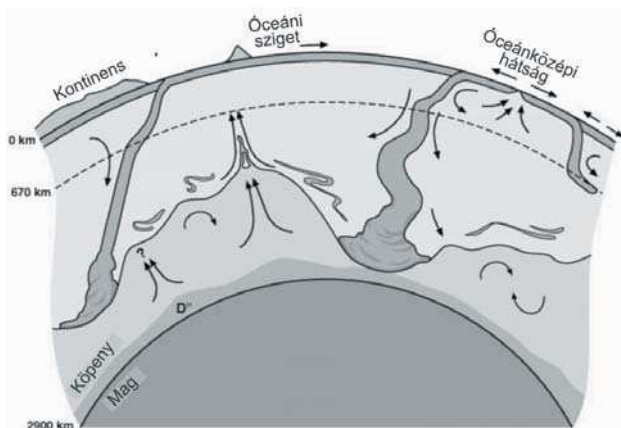
Mivel a bór bizonyos kőzetmintákban (mint pl. a földköpeny kőzetei, óceánközépi hátságok kőzetei) alacsony, 1 µg/g körüli vagy az alatti koncentrációban van jelen, ezért mérése bonyolult feladat. A mérési technika szempontjából két módszertípus különíthető el attól függően, hogy a minta egy adott pontján (in situ/ásványban vagy annak zónáiban, fluid vagy olvadékszárványokban) vagy teljes kőzeten mérjük az elemi összetételt. Kőzetek és ásványok in situ bórkoncentráció-mérésének egyik lehetséges módja a másodlagos ion-tömegspektrometria (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry), amellyel a pozitív másodlagos ionokat detektálják. A SIMS nemcsak a minták in situ bórkoncentrációjának, hanem a bórízotóp arányának mérésére is alkalmas. Hasonló mérésre alkalmas lehet a multikollektoros, lézerablációs, induktív csatolású plazma-tömegspektrometria is (MC-LA-ICP-MS, Multy Collector Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).¹⁹ A teljes kőzetek bórízotóparányát leggyakrabban pozitív termál ionizációs tömegspektrométerrel (P-TIMS, Positive Thermal Ionisation Mass Spectrometry) határozzák meg, amely módszerrel a bórkoncentráció is mérhető.²⁰ A teljes kőzetek bórkoncentrációjának mérésében legelterjedtebb módszer az induktív csatolású plazma-tömegspektrométer (ICP-MS), és a prompt gamma aktivációs analízis (PGAA).

3. A bór szerepe a vulkáni kőzetek vizsgálatában

A bór egy olyan kis atomtömegű, fluid-mobilis és inkompatibilis nyomelem, amelynek két stabil izotópja van jelentősen eltérő természetes gyakorisággal. Elemi bór a természetben nem található, de főként a kontinens-szegélyeken felhalmozódó borátásványok (pl. bórax, kernit, ulexit) nagy mennyiségben bányászhatók. A bór háromszorosan pozitív (B³⁺) ionja szinte kizárólag oxigénhez kötődik, és B(OH)₃, illetve B(OH)₄⁻ vagy más komplexeket alkot. A bór ásványokban, olvadékban és fluidumokban trigonális vagy tetragonális koordinációban kapcsolódik az oxigénhez. A B–O kötések erősen kovalens jellegűek. A bór kis ionsugara (~20 pm) a szén ionsugarával csaknem azonos, ami lehetővé teszi, hogy kalcitba (¹¹³B), aragonitba és gyémántba (¹¹B) is beépüljön. Szilikátásványokban tetraéderez pozícióban lévő Al³⁺- vagy Si⁴⁺-iont helyettesít, ami töltéskiegyenlítést igényel, és mivel a B³⁺ ionsugara jóval kisebb, ezért némi torzulást okoz a TO₄ egységekben.

A metamorf és vulkáni kőzetek bórkoncentrációjának vizsgálata nélkülözhetetlen információkkal szolgál a

szubdukciós zónák anyagkörforgalmának vizsgálatában, amihez hozzájárul a bórnak a különböző geokémiai rezervoárokból való igen eltérő gyakorisága is (1. ábra). Míg a felső földkéreg átlagos bórtartalma nagyon alacsony ($\sim 0,3 \mu\text{g/g}$), az átalakult óceáni kéreg ($\sim 80 \mu\text{g/g}$) és a rajta található üledékek ($\sim 120 \mu\text{g/g}$) jelentős mennyiségű bór tartalmaznak, amelynek nagy része már az óceáni lemez alábukásának kezdeti szakaszában távozik. Azonban a bór stabilabb ásványfázisokkal nagyobb mélységbe is juthat, ahol részt vesz a földkéreg alsóbb régióit is érintő anyagkörforgási ciklusokban (2. ábra). A metamorf és magmás kőzetek bórkonzentráció és stabilizotóp arányainak részletes vizsgálata segített megalapozni a lemez dehidratációs és szubdukciós folyamatokra vonatkozó új elképzeléseket. A szubdukciós övezetek magmás kőzeteiben tapasztalható viszonylag magas bórkonzentráció egyértelmű jelzője a vizes fluidumok szerepének a magmaképződésben, míg a Be-izotóparányok döntő bizonyítékkal szolgáltattak arra, hogy a lemez alábukás során üledékes anyag is bekerül a magmák forrásrégiójába.



2. Ábra. A köpeny mélyebb régióit is érintheti az óceáni litoszféra lemezek alábukása, egészen az átmeneti zónáig vagy akár a köpeny és a mag határáig is lejuthat a szubdukálódó lemez anyaga.

A könnyű elemek, mint például a bór, a berillium és a lítium viselkedése különböző az alábukó lemez dehidratációja és olvadása során. Kísérletileg meghatározott ásvány/fluid megoszlási együtthatójuk klinopiroxén esetén a következőképpen alakul: $D_B < D_{Li} < D_{Be}$, míg gránát esetén szintén a bór a legkevesbé kompatibilis elem.²¹ A három könnyű elem egymáshoz viszonyított ásvány/olvadék megoszlási együtthatója alapján ($D_B < D_{Be} < D_{Li}$) a bór a leginkompatibilisebb nyomelem.²²

4. A vulkáni képződmények és geokémiai jellegzetességük különböző tektonikai környezetekben

A Naprendszerben egyetlen olyan bolygót sem ismerünk, amelyen a földihez hasonló lemezt tektonikai folyamatok zajlanának, amelyek az évmilliárdok folyamán hozzájárultak a hidroszféra és az atmoszféra kialakulásához, létrehozva a földi élet színtereit. A Föld külső, szilárd burkát alkotó kőzetlemez határain találjuk a vulkáni képződmények több mint 90%-át. A távolodó lemezszegélyek mentén az óceánközépi hátságokat az alattuk található köpeny megolvadása során távozó bazaltos olvadékból megszilárdult kőzetek alkotják (1. és 2. ábra). Összetételükben ezek a

legprimitívebb felszíni vulkáni kőzetek. Bennük a bór és más fluid-mobilis elemek gyakorisága kicsi, könnyű ritkaföldfémekben sem mutatnak dúsulást. Ezzel szemben a közeledő lemezszegélyek mentén kialakult szigetív és kontinentális ív típusú vulkáni képződmények fluid-mobilis és inkompatibilis elemekben, így bórban is gazdagok (1. ábra). A szubdukciós zónák a földkéreg és a földkéreg közötti kémiai kölcsönhatások tanulmányozására és a két geokémiai rezervoár hosszú távú fejlődésének megértésére megfelelő kutatási területet nyújtanak. A szubdukciós zónákhoz kapcsolódó vulkáni kőzetekben néhány elem és elemarány a mélyben zajló folyamatok hatására érzékenyen reagál. Így például a fluid-mobilis elemekben való gazdagodás (pl.: K, Rb, Cs, Sr, Ba, U, Pb) és a fluid-immobilis elemek (pl.: Nb, Ta, Ti, Zr, Hf) viszonylagos szegénysége egyértelműen jelzi, hogy a lemez alábukás során mélybe jutó jelentős mennyiségű kéreganyag és üledék a belőlük távozó fluidumokkal átitatva, metasztatizálta a földkéreg anyagát, csökkentve annak olvadáspontját.²³⁻²⁴ A köpeny megolvadt anyaga keveredhet az alábukó lemezből származó olvadékokkal, beolvaszthatja a kontinentális kérget, amelyen áttörni kényszerül (kéregasszimilációs), illetve a magmakamrában elemfrakcionációs folyamatok is lejátszódnak. Mindezen bonyolult folyamatok hatására heterogénebb vulkáni kőzetek találhatók a felszínen, amelyek nagyrészt fluid-mobilis nyomelemekben és szilícium-dioxidban is gazdagodottabbak. A földkéreg és az alábukó kőzetlemez közötti anyagáramlási folyamatokat a vulkáni kőzetekben lévő kis atomtömegű nyomelemekkel, mint például a lítiummal, a berilliummal és a bórral, valamint ezek izotópjaival érdemben vizsgálhatjuk. Azonban vulkáni képződményeket nemcsak lemezszegélyeken, hanem azok belsejében is találunk. Az óceáni lemezek az óceáni sziget bazaltok kémiai összetételük alapján átmenetet képeznek a szigetívek, és az óceánközépi hátságok vulkáni kőzetei között. Összetételükből arra következtethetünk, hogy a szubdukció során mélybe kerülő óceáni litoszféra anyaga a mag-köpeny vagy az alsó és felső köpeny határán felhalmozódik (2. ábra), és innen indulnak ki a forró foltok alatt feláramló köpenyáramok.

Az eltérő tektonikai helyzetű vulkáni kőzetek geokémiai vizsgálata feltárta a litoszféra bizonyos részeinek, valamint az elemek földi körforgásának törvényszerűségeit; rámutatott a köpenyinhomogenitások és áramlási folyamatok szerepére.

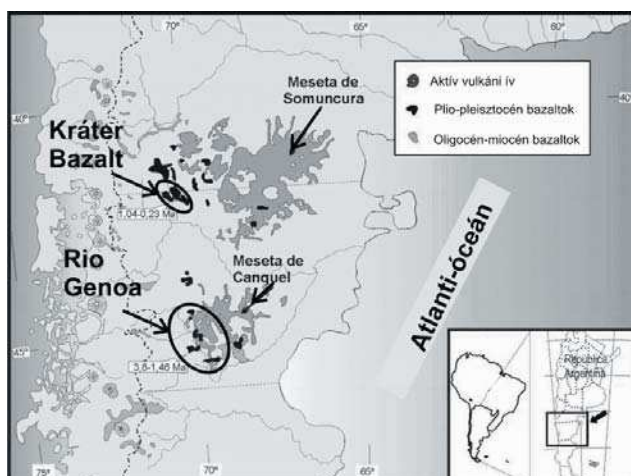
5. A Balaton-felvidék és Észak-Patagónia vulkáni területeinek bórgeokémiája

A szubdukcióhoz kapcsolódó mészkalki ívek mögött a kontinens belseje irányába kialakuló extenziós tektonikai viszonyok kedveznek az alkáli bazaltos vulkanizmusnak. A lemezen belüli vulkáni képződmények az ív típusú vulkáni képződmények kőzeteihez ($\sim 35 \mu\text{g/g}$) képest szisztematikus szegényedést mutatnak (1. ábra), bórkonzentrációjuk értéke inkább az óceáni szigetbazaltokéhoz hasonló ($< 20 \mu\text{g/g}$),²⁵ ami magasabb, mint a köpenyeredetű, óceánközépi hátság bazaltoké ($\sim 0,1 \mu\text{g/g}$).²⁶ Az óceáni szigetbazaltok magmái a köpeny mélyebb, gazdagodott régióiból (akár a köpeny-mag határról) a felfelé emelkedő köpenyáramlások (az ún. plum-ok) segítségével jutnak a felszínre (2. ábra).²⁷ Egyre több a bizonyíték, hogy forrásrégiójukat a szubdukált óceáni lemez maradványai gazdagítják. Scambelluri és társai²⁸

mészalkáli vulkáni zóna mögött helyezkednek el Patagónia kiterjedt alkáli bazalt vulkáni területei. A Nazca-lemez 9 cm/év sebességgel 15-20°-os szögben szubdukálódik a terület alá. Az ív mögötti bazaltok geokronológiai adatai két magmás esemény elkülönítését teszik lehetővé.



4. Ábra. Az Andok három fő vulkáni zónája és a Nazca-lemez helyzete.



5. Ábra. Észak-Patagónia oligocén-miocén és fiatalabb, plio-pleisztocén vulkáni képződményei.

A 23-19 millió éves, korai kiömlési események a Meseta de Somuncura- és a Meseta de Canquel-platók létrejöttével kapcsolatosak,⁴⁵ míg a fiatalabb vulkáni képződmények (5-1 Ma) kisméretű bazalt láva folyások, amelyek 450 km

hosszú övet alkotnak az Andok vonulatával párhuzamosan, a jelenlegi aktív szubdukciós zónától 350 km távolságban (5. ábra). Területileg a plio-pleisztocén alkáli bazaltok az oligocén-miocén bazaltokhoz kapcsolódnak. A bazaltmezők kialakulását különböző geodinamikai mozgások eredményezték.

Az északi a Meseta de Somuncura késő oligocén – korai miocén bizonyítan eredetű vulkáni komplex.⁴⁶ Kay és társai⁴⁶ szerint forró pont vulkanizmushoz köthető; míg Muñoz és társai⁴⁷ és de Ignacio és társai⁴⁸ lemez-hátragördülési folyamatokhoz kapcsolják. A komplexumhoz kapcsolódik a fiatalabb, 1,04 és 0,23 millió év közt képződött Kráter Bazalt vulkáni terület,⁴⁹ amelyet bazaltok, bazanitok és trachibazaltok építenek fel. Képződésük az asztenoszféra parciális olvadásához és mély vető menti felemelkedéséhez köthető. Ezen a területen a koradatok nyugat felé csökkennek.

A 250 km-re délre található Meseta de Canquel lávamező Alric⁵⁰ szerint a gazdagodott asztenoszféra nyomáscsökkenéses olvadásával keletkezett. A fiatalabb plio-pleisztocén korú (3,8-1,46 Ma) Río Genoa primitív bazaltjai a terület nyugati részén helyezkednek el. Az alkáli bazaltok enyhe könnyű ritkaföldfémgazdagodást mutatnak.

5.4. Észak-Patagónia fiatal alkáli bazaltjainak radiometrikus kora és bórgeokémiája

A Kráter Bazalt vulkáni területéről származó minták börtartalma 3,43-1,11 $\mu\text{g/g}$ közt változik, amelyek González és társai⁵¹ kormeghatározása alapján pleisztocén–holocén korúak, ami közel egyezik Haller és társai⁵² új radiometrikus mérési adataival, miszerint 1,3 millió évet állapítottak meg. A Meseta de Somuncura vulkáni terület korai miocén kitorési központjainak, így a Bajo Hondo (19,37 Ma) és Chacay Oste (22,8 Ma), valamint a Río Chico (19,03 Ma) folyó jobb partján elterülő nagyméretű bazaltmező börtartalma is alacsony, 1-2 $\mu\text{g/g}$ közötti.⁵² A Mamuel Choique egy 21,7 km hosszú bazalt láva folyás, amit korábban pleisztocénnek, González és társai⁵¹ pliocénnek, míg Haller és társai⁵¹ késő miocénnek (5,65 Ma) és korai pliocénnek (4,9 Ma) határozott meg. Ezeknek a bazaltoknak a börtartalma 2,38 $\mu\text{g/g}$. A területtől északabbra található bazaltok börtartalma már magasabb, 7,71 $\mu\text{g/g}$.

A déli terület (Río Genoa) primitív alkáli bazaltjainak börtartalma 3,34-1,66 $\mu\text{g/g}$ közt változik. A Colhue Huapitólól északra egy viszonylag jól megőrzött kis bazaltplató, a Pampa del Guanaco található. Itt a bazaltkőzetek kora késő pliocén (2,69-2,89 Ma), börtartalmuk 1,66-2,45 $\mu\text{g/g}$ közt változik. A Pampa de Agnia környékén a bazalt előfordulás egy körülbelül 300 km^2 -es salakmezőt alkot, amelyben néhány effúzív kürtőt azonosítottak. Ezek kora 2,69 millió év, börtartalma 3,34 $\mu\text{g/g}$.

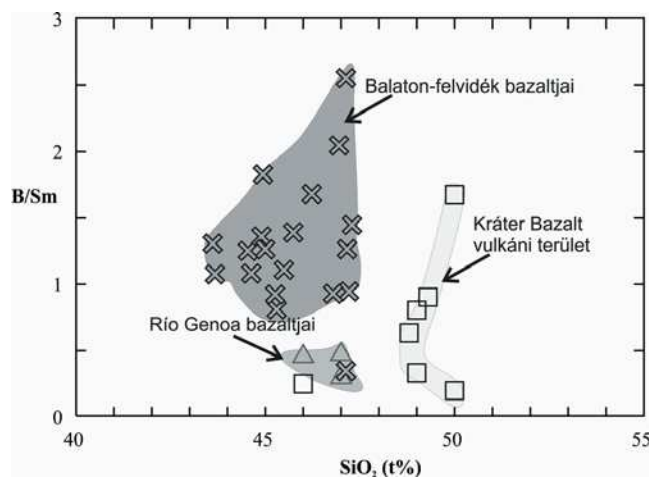
Összefoglalva, Észak-Patagónia plio-pleisztocén alkáli bazalt vulkáni képződményei kiömlési kőzetek, főként alkáli bazaltok, bazanitok és trachibazaltok. A déli terület, a Río Genoa bazaltjai (3,8-1,46 Ma) kissé idősebbek az északi, Kráter Bazalt vulkáni terület képződményeinél (1,04-0,23 Ma). Akárcsak a Río Genoa-i bazaltok, a Kráter Bazalt alkáli kőzetei is inkompatibilis és könnyű ritkaföldfém elemekben enyhén gazdagodtak a primitív köpenykőzetekhez képest.⁵³

Bórtartalmuk alapján nem különíthetők el. Mindkét terület bórkonzentrációja 1 és 3,5 $\mu\text{g/g}$ közt változik, hasonlóan ahhoz, amit Chaussidon és Jambon⁵⁴ az óceáni szigetbazaltokban mért. Ez a szigetív vulkáni területek bórtartalmához viszonyítva alacsony, jelezve az alábukó lemezből származó fluidumok elhanyagolható hatását, ami megfelel a vulkáni képződmények ívtől távoli tektonikai helyzetének. A klórkonzentráció alapján különbséget lehet felfedezni az északi és a déli terület vulkanitjai közt. A Kráter Bazalt kőzeteiben kisebb (átlag <130 $\mu\text{g/g}$), míg a Rio Genoa területen nagyobb a klórtartalom (200-300 $\mu\text{g/g}$). A 6. ábrán látható, hogy az északi terület (Kráter Bazalt) kőzeteinek SiO_2 -koncentrációja (46-50 t%) és bór/immobilis elem aránya (pl. B/Sm, vagy B/Gd) nagyobb változatosságot mutat, és enyhén magasabb, mint a déli terület (Rio Genoa) bazaltjainak SiO_2 -tartalma (46-47 t%) és bór/immobilis elemaránya. A Kráter Bazalt alkáli képződményei átmenetet mutatnak kémiai tulajdonságaikban a vizsgált területtől északabbra elhelyezkedő Payenia és Malacara képződményeihez, amelyek kissé nagyobb fluid-mobilis nyomelemekben való gazdagodást mutatnak. A Kráter Bazalt vulkáni terület északi részének és az attól északabbra található területeknek a Sm- és Gd-tartalma alacsonyabb, míg a Kráter Bazalt déli-délkeleti előfordulási bazaltjainak és a Rio Genoa-i képződményeknek magasabb.

A vizsgált területtől délre, az külső Andok negyedidőszaki bazaltjainak képződését az alábukó lemez leszakadás miatt kialakuló ablakokban feláramló asztenoszféra anyag hatásának tulajdonítják.⁵⁵⁻⁵⁷ Innen a Pali Aike vulkán bazaltjának bórtartalmát vizsgáltuk, amelynek koncentrációja szintén alacsony (2,22 $\mu\text{g/g}$), alábukó lemezből származó fluidumok nem befolyásolták az olvadék összetételét. Az észak-patagóniai területtől északra plio-pleisztocén korú vulkáni képződményeket a Nazca lemez sekély szögű, majd az ív mögötti régió alatt egyre meredekebbé váló szubdukciójának húzó, extenziós hatásához kötik. Az itt előforduló vulkanitok bórtartalmuk alapján fluid-mobilis elemekben való gazdagodást mutatnak, míg fluid-immobilis elemtartalmuk alacsonyabb. Haller és társai⁵¹ a vizsgált észak-patagóniai terület plio-pleisztocén korú alkáli bazaltjainak képződését a kéreg extenziójához köti, ami számos okra vezethető vissza, és az asztenoszféra nyomáscsökkenéses olvadását eredményezi. A kontinentális kéreg ebben a régióban a legvékonyabb, körülbelül 40 km vastagságú. A kőzetek nyomelem-, izotóp-, és ritkaföldfém-összetétele olyan asztenoszferikus köpenyeredetre utal, amely az óceáni szigetbazaltok forrásához hasonló mértékben gazdagodott. A vizsgálatok se kéregkontaminációt, se szubdukcióhoz kapcsolódó hatásokat nem mutattak ki.

6. Összefoglalás

A Balaton-felvidék alkáli bazaltjai Észak-Patagónia déli, Rio Genoa-i, plio-pleisztocén alkáli bazaltterületének kőzeteihez hasonlóan bázikusak, de bórtartalmuk jóval magasabb (6. ábra). A Balaton-felvidéki és a Kráter Bazalt vulkáni képződmények, valamint ez utóbbtól északabbra eső területeknek B/Sm arányai átfednek egymással, és magasabbak, mint Rio Genoa bazaltjaiban. A Balaton-felvidék alkáli vulkáni területe alatt nagyobb mértékű kéregvékonyodás és extenziós hatásra bekövetkező nyomáscsökkenéses olvadás miatt fluid-mobilis elemekben



6. Ábra. A vizsgált vulkáni kőzetek összehasonlítása az SiO_2 -tartalmuk és B/Sm arányuk alapján.

jóval gazdagabb litoszféra köpenyanyag olvadt meg, mint azt az Észak-Patagónia vulkáni területei alatt tapasztaltuk. Észak-Patagónia kőzetei szintén extenziós tektonikai viszonyok közt, nyomcsökkenés hatására képződtek, de a kéregvékonyodás kisebb mértékű volt. A Nazca-lemez alábukásának módjában a több ezer kilométeres szubdukciós zóna mentén jelentős változásokat figyeltek meg. Az észak-patagóniai bazaltok egy átmeneti zónában képződtek; az északabbra tapasztalt, kezdetben sekély szögű, de hátragördülő szubdukciós terület és a tőle délebbre alábukó hátság okozta lemez leszakadással jellemzett alábukási zónák közt.

Köszönetnyilvánítás

A bemutatott példa az elmúlt években az argentin és magyar geológus kollégák közt kialakult közös munkakapcsolatok és együttműködések eredményeibe enged bepillantani. A közös munka feltételeit az ARG 2/03-számú TÉT-SECYT argentin – magyar kétoldalú szerződés, a MURF kutatási projekt (RM 13227) és az OTKA (K68153) támogatásoknak köszönhetjük. Köszönjük a cikk bírálóinak: Dr. Dobosi Gábornak és Dr. Judik Katalinnak, valamint a szerkesztőnek: Kotschy Andrásnak a hasznos és építő megjegyzéseit.

Hivatkozások

- Pelletier, L.; Vils, F.; Kalt, A.; Gméling, K. *J. Pet.*, **2008a** 49, 11, 2043-2080.
- Pelletier, L.; Müntener, O.; Kalt, A.; Vennemann, T.W.; Belgia, T. *Chem. Geol.*, **2008b** 255, 143-159.
- Marschall, H. R.; Kasztovszky, Zs.; Gméling, K.; Altherr, R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2005**, 265, 339-348.
- Marschall, H.R.; Altherr, R.; Ludwig, T.; Kalt, A.; Gméling, K.; Kasztovszky, Zs. *Geochim. Cosmochim. A.* **2006**, 70, 4750-4769.
- Marschall, H.R.; Altherr, R.; Gméling, K.; Kasztovszky, Zs. *Min. Pet.*, **2009**, 95, 291-302.
- Cristache, C.I.; Dulu, G.O.; Gméling, K.; Culicov, O.; Toma, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2009**, 279, 7-12.
- Harangi, Sz.; Downes, H.; Thirlwall, M.; Gméling, K. *J. Petrology*, **2007**, 48, 2261-2287.
- Németh, K.; Pécskay, Z.; Martin, U.; Gméling, K.; Molnár, F.; Cronin, S. In *Structure and Emplacement of High-Level Magmatic Systems* Thomson, K.; Petford, N. Ed.; *J. Geol.*

- Soc., London*, Special Publications, **2008**, 302, 63–86.
9. Gméling, K.; Németh, K.; Martin, U.; Eby, N.; Varga, Zs. J. *Volc. Geoth. Res.*, **2007b**, 159 (1-3), 70–84.
 10. Révay, Zs.; Belgia, T. In Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams, Molnár, G. L. Ed.; *Kluwer*, **2004**, 1–30.
 11. Szakmány, Gy.; Kasztovszky, Zs. *Eu. J. Min.*, **2004**, 16, 285–295.
 12. Molnár, G. L. Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis. — *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht. **2004**
 13. Gméling, K.; Harangi, Sz.; Kasztovszky, Zs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2005**, 265, 201–212.
 14. Gméling, K.; Kasztovszky, Zs.; Harangi, Sz.; Szentmiklósi, L.; Révay, Zs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007a**, 271, 397–403.
 15. Gméling, K. *MSc Dissertation*, ELTE-TTK, **2003**.
 16. Kaliwoda, M.; Alther, R.; Markl, G. *Eur. J. Min.*, **2006**, 18, 65.
 17. Pańczyk, M. *Geophys. Res. Abstr.*, **2006**, 8, 08276.
 18. Gméling, K.; Pécskay, Z.; Birkenmajer, K. *LAVCEI 2008, Reykjavik, Iceland*. **2008**.
 19. Le Roux, P. J.; Shirley, S. B.; Benton, L.; Hauri, E. H.; Mock, T. D. *Chem. Geol.* **2004**, 203, 123–138.
 20. Tonarini, S.; Pennisi, M.; Leeman, W. P. *Chem. Geol.*, **1997**, 142, 129–137.
 21. Brenan, J. M.; Neroda, E.; Lindstrom, C. C.; Shaw, H. F.; Ryerson, F. J.; Phinney, D. L. *Geochim. Cosmochim. A.* **1998a**, 62, 2129–2141.
 22. Brenan, J. M.; Ryerson, F. J.; Shaw, H. F. *Geochim. Cosmochim. A.* **1998b**, 62, 3337–3347.
 23. Tatsumi, Y.; Eggins, S. **1995**, Subduction zone magmatism. Frontiers in earth sciences, *Blackwell, Cambridge*.
 24. Elliott, T. In Inside the Subduction Factory, Eiler, J. 138 Ed.: Geophysical Monograph Series, *American Geophysical Union*, Washington, DC, 1st edn. **2003**, 138, 23–45.
 25. Ryan, J. G.; Leeman, W. P.; Morris, J. D.; Langmuir, C. H. *Geochim. Cosmochim. A.*, **1996**, 60, 415–422.
 26. Chaussidon, M.; Libourel, G. *Geochim. Cosmochim. A.*, **1993**, 57, 5053–5062.
 27. White, W. M.; Duncan, R. A. **1995**, In Isotope Studies of Crust–Mantle Evolution, Basu, A.; Hart, S. R. Ed.; *Geophys. Monogr.*, AGU, Washington, DC, 95 pp. 1–23.
 28. Scambelluri, M.; Müntener, O.; Ottolini, L.; Petke, T. T.; Vanucci, R. *Earth Plan. Sci. Lett.*, **2004**, 222, 217–234.
 29. Horvath, F. *Tectonophysics*, **1993**, 226, 333–357.
 30. Csontos, L. A. *Vulc.*, **1995**, 7, 1–13.
 31. Fodor, L.; Csontos, L.; Bada, G.; Györfi, I.; Benkovics, L. In The Mediterranean Basins: Tertiary extension within the Alpine Orogen. Durand, B.; Jolivet, L.; Horváth, F.; Séranne, M. Ed.; *Geological Society, London, Special Publications* **1999**, 156, 295–334.
 32. Royden, L. H.; Horváth, F.; Nagymarosy, A.; Stegena, L. *Tectonics*, **1983**, 2, 91–137.
 33. Bada, G.; Horvath, F.; Germer, P.; Fejes, I. *Geodynamics*, **1999**, 27, 501–527.
 34. Szabó, Cs.; Harangi, Sz.; Csontos, L. *Tectonophysics*, **1992**, 208, 243–256.
 35. Embey-Isztin, A.; Downes, H.; James, D. E.; Upton, B. G. J.; Dobosi, G.; Ingram, G. A.; Harmon, R. S.; Scharbert, H. G. *J. Petr.* **1993**, 34, 317–343.
 36. Balogh, K.; Németh, K. *Geol. Carpath.*, **2005**, 56, 91–99.
 37. Balogh, K.; Árva-Soós, E.; Pécskay, Z. *Acta Mineral.-Petrogr.* **1986**, 28, 75–93.
 38. Balogh K.; Pécskay Z. A. *Geol. Hung.*, **2001**, 44, 281.
 39. Németh, K.; Martin, U. Z. *Geomorph. N. F.*, **1999**, 110, 145–157.
 40. Török K., Dégi J., Szép A., Marosi G.; *Chem. Geol.*, **2005**, 223, 93–108.
 41. Leeman, W. P.; Sisson, V. B. In Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry in the Earth's Crust. *Reviews in Mineralogy*, Mineral. Soc. Am., **1996**, 33, 645–707.
 42. Bali, E.; Szabó, Cs.; Vaselli, O.; Török, K. *Lithos* **2002**, 61, 79–102.
 43. Németh, K.; White, J. D. L.; Reay, A.; Martin, U.; *J. Geol. Soc.* **2003**, 160, 523–530.
 44. Martin, U.; Németh, K. *J. Volc. Geoth. Res.* **2007**, 159, 164–178.
 45. Mahlbürg Kay, S.; Ardolino, A. A.; Gorrington, M. L.; Ramos, V. A. *J. Petrology*, **2006**.
 46. Kay, S.; Ardolino, A.; Franchi, M.; Ramos, V. XII Congreso Geológico Argentino. *Actas* **1993**, 4, 236–248.
 47. Muñoz, J.; Troncoso, R.; Duhart, P.; Crignola, P.; Farmer, L.; Stern, C. *Revista Geológica Chilena*, **2000**, 27, 177–203.
 48. de Ignacio, C.; López, I.; Oyarzun, R.; Márquez, A.; *Terra Nova*, **2001**, 13, 117–121.
 49. Pécskay, Z.; Haller, M. J.; Németh, K. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **2007**, 62, 25–29.
 50. Alric, V. Ph.D. Dissertation, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. **1996**, 135 pp.
 51. González et al. **2003**
 52. Haller, M. J.; Pécskay, Z.; Németh, K.; Gméling, K.; Massaferró, G. I.; Meister, C. M.; Nullo, F. E. *3rd International Maar Conference* **2009**.
 53. Bruni, S. Ph.D. Dissertation, University of Pisa, Italy, **2004**. 154 pp.
 54. Chaussidon, M.; Jambon, A. *Earth and Planetary Science Lett.*, **1994**, 121, 277–291.
 55. Ramos, V.; Kay, S. *Tectonophysics*, **1992**, 205, 1–20.
 56. D'Orazio, M.; Agostini, S.; Mazzarini, F.; Innocenti, F.; Manetti, P.; Haller, M.; Lahsen, A.; *Tectonophysics*, **2000**, 321, 407–427.
 57. Gorrington, M. L.; Singer, B.; Gowers, J.; Kay, S. M. *Chem. Geol.* **2003**, 193, 215–235.

Prompt gamma activation analysis on volcanic rocks from the Balaton-Highland to North-Patagonia

The importance of the light elements in geochemistry has been growing because the analytical techniques for measuring them went through a great improvement. Boron is an incompatible and fluid-mobile element possessing two isotopes with greatly different abundances in nature, and also the abundance of boron greatly differs in different reservoirs. These facts make boron an important tracer of the recycled materials in subduction zones. In the subducting slab most of the boron is concentrated in the oceanic crust and sediments, but most of it leaves the slab close to the suture zone of the subduction. However, some minerals can retain boron and carry it further down into the mantle, even reaching depths of the lower mantle and taking part in deep recycling. The most

suitable analytical techniques for B concentration measurements, is a non-destructive nuclear method of prompt gamma activation analysis (PGAA). This article resumes conclusions based on the B data measured in volcanic rocks from a back-arc basin setting from the Balaton-Highland and North-Patagonia. We emphasize that the origin of the alkaline basalt magmas in these regions are connected to extension influenced decompression-melting and asthenospheric upwelling. The B/Sm ratio of the examined rocks from Balaton-Highland and Crater Basalt volcanic fields overlap and higher, then those from Rio Genoa. The greater amount of fluid-mobile boron in the alkaline basalts of the Balaton-Highland compare to the North-Patagonian samples, indicate higher value of crustal thinning due to extension in the Pannonian-basin.

Szervetlen tömegspektrometria alkalmazása nukleáris törvényszéki, valamint nukleáris biztosítéki minták vizsgálatára

SZÉLES Éva^{a*}, VARGA Zsolt^a, KATONA Róbert^a és STEFÁNKA Zsolt^b

^aMagyar Tudományos Akadémia, Izotópkutató Intézet Sugárbiztonsági Osztály, Konkoly-Thege M. u. 29-33., 1121 Budapest

^bOrszágos Atomenetgia Hivatal, Fényes Adolf u. 4., 1036 Budapest

1. Bevezetés

A lefoglalt vagy talált nukleáris anyagok veszélyességének, felhasználási céljának és eredetének meghatározása hazánkban a Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézetének feladata a 17/1996 (I.31.) Korm. rendelet alapján. A minta helyszíni azonosítását követi a nukleáris anyag laboratóriumi, lehetőleg minél teljesebb körű vizsgálata, karakterizálása, amely révén fizikai és kémiai jellemzők (pl. izotóp-összetétel) alapján lehetővé válik a minta eredetének (gyártási helyének, idejének és módjának, valamint esetlegesen a gyártási helytől a hazai lefoglalásig történő útjának és felhasználóinak) felderítése. A vizsgálat során kapott analitikai mérési eredményeket nemzetközi adatbázisokban (pl. a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség vagy az Európai Unió Transzurán Elemek Intézete (EC JRC ITU, Karlsruhe) található értékekkel összevetve a minta eredete (származási helye) nagy valószínűséggel megadható.¹ Az eredet-meghatározás során kapott adatok alapvető szerepet játszanak a törvényszéki vizsgálatokban, valamint hozzájárulnak a hatóságok munkájához a nukleáris védetség javításában és erősítésében.

Nukleáris anyagok gyártási idejének meghatározásával viszonylag kevés laboratórium foglalkozik a speciális követelmények, valamint a tudományterület szűk volta miatt. A vizsgálathoz kidolgozott módszerek két csoportba sorolhatóak: roncsolásos és roncsolásmentes technikák. Általában igaz az, hogy a roncsolásmentes technikákkal (például gamma-spektrometria) csak nagyobb kimutatási határral és rosszabb bizonytalansággal lehet a gyártási időt meghatározni. Ez például urán-oxid minták esetében azzal a következménnyel jár, hogy csak nagyon magas dúsítású (tipikusan fegyverminőségű) és/vagy idősebb (régén gyártott) minták elemzése végezhető el.^{2,3} Mivel azonban a legtöbb lefoglalt illegális nukleáris anyag alacsony dúsítású fokú (szegényített, természetes vagy alacsony dúsítású uránminta), emiatt a hazai minták esetén ezek a technikák korlátozottabban alkalmazhatók.

A roncsolásos technikák, például a radioanalitikai (elsősorban alfa-spektrometriás) és a tömegspektrometriás (elsősorban termikus ionizációs és induktív csatolású plazma tömegspektrometriás) módszerek a nagyobb érzékenység és pontosság révén alkalmasabbak a gyártási idő meghatározására. Hátrányuk viszont, hogy szükséges a minta részletének roncsolása és megváltoztatása, ami a törvényszéki minták esetén különösen előnytelen. Problémát okoz továbbá, hogy sok esetben, például erősen dúsított uránminták vagy plutónium-tartalmú hasadóanyagok mérésekor speciális laboratóriumi és mintaelőkészítési követelmények szükségesek.

A legtöbb gyártási idő meghatározással foglalkozó munka termikus ionizációs tömegspektrometriát (TIMS) alkalmaz, amellyel nagyon jó precizitással (kis bizonytalansággal) végezhető el az elemzés.^{4,5,6} A módszer hátránya azonban, hogy viszonylag nagy mintamennyiség feldolgozását igényli a hatékony termikus ionizációhoz, emellett a mintaelőkészítés és a mérés is igen bonyolult, valamint időigényes. Az elemzéseknél további kritérium, hogy a legtöbb hazai lefoglalt nukleáris minta vagy talált hasadóanyag alacsony dúsítású fokú uránt tartalmaz, így a vizsgálatukhoz, illetve az eredetük meghatározásához kidolgozott módszernek alkalmasnak kell lennie ezek mérésére is. A célnak leginkább az induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (ICP-MS) módszer felel meg, amely a tömegspektrometriás technikák közül az utóbbi évtized legjobban fejlődő területe. Az ICP-MS technika a radioanalitikai módszerekhez képest érzékenyebb, pontosabb, gyorsabb és kevésbé költséges meghatározást tesz lehetővé. Emellett lézeralációs mintabeviteli egység alkalmazásával kvázi roncsolásmentes elemzés is elvégezhető.

Az MTA Izotópkutató Intézet, s ezen belül az ICP-MS laboratórium egy másik fő feladata a nukleáris biztosítéki ellenőrzés keretében vett (ún. safeguards) minták elemzése.

A nemzetközi nukleáris biztosítéki rendszerben az ún. dörzsminta-vétel és elemzés kiemelt szerepet foglal el, mivel modern analitikai módszerek, elsősorban tömegspektrometriás eljárások alkalmazásával, egy egyszerű 10×10 cm felületű pamutanyaggal történő dörzsmintavétellel alapvető információk nyerhetők ki a vizsgált létesítménnyel, a felhasznált hasadóanyag típusáról és dúsításáról. A dörzsmintavétel hatékonyságának első igazi áttörő példája 1991 nyarán az iraki atomprogram leleplezése volt,⁷ amely a későbbiekben a nukleáris biztosítéki rendszer 1995. évi megerősítéséhez és a környezeti nukleáris biztosítéki célú mintavételezés (*Environmental Sampling for Safeguards, ESS*) elindításához vezetett.⁸

A környezeti minták analitikai vizsgálatának alapvető célja a be nem jelentett tevékenységek (pl. urán dúsítás, plutónium kinyerés) felderítése. Az ellenőrzéshez a legsokoldalúbb, legegyszerűbb és legrepresentatívabb mintavételi eszköz a dörzsminta, amely urán-, plutónium-, illetve egyéb radionuklid-tartalma, a kérdéses nuklidok mennyiségi és izotópanalízise könnyen és nagy biztonsággal elvégezhető. A valós környezeti minták (például talaj- és vízminták) esetében a mintavétel számos problémába ütközik, mivel nagymértékű lehet a hígulás, bonyolult a reprezentatív

*Széles Éva, tel.: 0036-1-3922222/3171; fax: 0036-1-3922533; e-mail: szeles@iki.kfki.hu

mintavétel és a környezeti hatások befolyásolhatják az eredményt.⁹

A dörzsmintákból számos elemzést végeznek, amely során pontosan meghatározható a létesítmény tevékenysége. A módszer elve azon alapul, hogy minden folyamat (kémiai vagy fizikai átalakítás) során keletkeznek olyan részecskék, amelyek elem- vagy izotóp-összetétele utal a keletkezésükre, így ezeket megtalálva és elemezve a létesítményről és a használt eljárásról információ nyerhető. Mivel ezek a részecskék kis méretük és mobilitásuk révén nem vagy nehezen tarthatók jól lokalizált térben, ezért jelenlétük nem korlátozódik szigorúan a keletkezésük helyére, kisebb-nagyobb valószínűséggel a létesítményben mindenhol előfordulnak.

A dörzsminták elemzése többlépcsős, szigorúan biztosított és jól dokumentált folyamat. A lezárt és bontatlan, levett dörzsmintákat nagy tisztaságú térben bontják ki. Ezt követi a minta osztályozása (*screening*), amely során nagyfelbontású gamma-spektrometriával ellenőrzik a minta szennyezettségének mértékét, a minta típusát, valamint azonosítják a biztosítéki szempontból fontos radionuklidokat. Az osztályozást a hasadóanyag-tartalom körülbelüli meghatározása követi, amely röntgenfluoreszcenciás módszerrel (XRF) történik. Végül a minták specifikus elemzése következik, amely során az előzetes vizsgálatok figyelembevételével az elem- és izotóptartalom (mennyiség és összetétel) pontos meghatározását végzik.^{8,9}

A minták elemzésére többnyire nagy érzékenységgű tömegspektrometriás technikákat alkalmaznak, pl. termikus ionizációs tömegspektrometria (TIMS), szekunder ionizációs tömegspektrometria (SIMS), vagy gyorsító tömegspektrometria (AMS). Ezek előnye, hogy igen érzékenyek, így igen pontos meghatározás végezhető el általuk, hátrányuk, hogy nagyon költségesek és időigényesek. A szervetlen tömegspektrometriás módszerek közül az ICP-MS terjedt el leginkább izotóp-összetétel elemzésekhez, igen alacsony kimutatási határa, megfelelő precizitása, multielemes mérési lehetősége és viszonylag egyszerű üzemeltetése révén, így lehetővé tette egy új módszer alkalmazását a dörzsminták hatékony elemzéséhez. Elsősorban a kettős fókuszálású, mágneses szektorú készülékeket (ICP-SFMS) alkalmazzák hosszú felezési idejű radionuklidok mérésére a nagy érzékenysége és alacsony háttérének köszönhetően. Az ICP-MS technika megfelelően érzékeny a nukleáris biztosítéki szempontból fontos radionuklidok elemzéséhez is, ugyanakkor jóval kevésbé költséges, mint az említett egyéb tömegspektrometriás módszerek. Lézerablációs mintabeviteli egységgel kapcsolva pedig mikrométer méretű egyedi részecskék izotóp-összetételének elemzésére is alkalmas.¹⁰

A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által vett környezeti minták, ezen belül a dörzsminták elemzésének egy részét a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség seibersdorfi központi laboratóriumában végzik. A minták többségét a seibersdorfi laboratórium mellett a Nemzetközi Laborhálózat (Network of Analytical Laboratories, NWAL) laboratóriumainak küldik ki elemzésre. A hálózat tevékenysége igen nagy jelentőségű a nukleáris biztosítéki rendszer működésében.

Az Izotópkutató Intézet ICP-MS laboratóriuma az Országos Atomenergia Hivatal közreműködésével a közeljövőben csatlakozni kíván a Nemzetközi Laborhálózatához.

Jelen dolgozat célja az Izotópkutató Intézet ICP-MS laboratóriuma által elért új eredmények közül néhány jelentősebb bemutatása.

A ismeretlen eredetű nukleáris anyagok izotóp-összetételének és gyártási idejének meghatározásához, amely a lefoglalt hasadóanyagok karakterizálásához és az eredet-meghatározáshoz szükséges, roncsolásos valamint kvázi-roncsolásmentes módszereket dolgoztunk ki. Előbbi alacsonyabb kimutatási határral és bizonytalansággal rendelkező meghatározási módszer, a roncsolásmentes eljárás pedig a vizsgált anyagból mindössze néhány nanogramm (azaz 10^{-9} g) mennyiségű részletet igénylő lézerablációs ICP-MS módszer.

A nukleáris biztosítéki ellenőrzések során vett dörzsminták urán- és plutónium-tartalmának ultranyomnyi mennyiségű és izotóparány meghatározására alkalmas, ICP-MS technikán alapuló analitikai módszert fejlesztettünk ki.

2. Anyag és módszer

2.1. A nukleáris törvényszéki vizsgálatokhoz alkalmazott vegyszerek

Az izotóphígításos elemzéshez ^{233}U standardot (New Brunswick Laboratory, USA) használtunk a ^{234}U méréséhez és a ^{229}Th előállításához (*milking*). A ^{229}Th nyomjelző koncentrációjának a meghatározása fordított izotóphígítással történt hiteles ^{232}Th (Sigma-Aldrich Inc., USA) felhasználásával. 1 ng g^{-1} koncentrációjú multielemes standard oldatot (Merck, Darmstadt, Németország) használtunk az ICP-MS készülék optimalizálásához, valamint természetes urán-oldatot a készülék okozta izotóparány-torzítás (*mass bias*) korrekciójára. Az extrakciós kromatográfiás elválasztáshoz használt UTEVATM (100–150 μm részecskeméret, aktív komponens: diamil-(amil-foszfónát)) és TEVATM gyantákat (100–150 μm részecskeméret, aktív komponens: alifás kvaterner-amin) az Eichrom Technologies Inc. (Darien, Illinois, USA) gyártja és forgalmazza. Az elemzéshez 1,8 ml gyantát használtunk műanyag Bio-Rad oszlopba töltve (átmérő: 8 mm, hossz: 40 mm). A felhasznált vegyszerek és reagensek analitikai tisztaságúak voltak. A savak SuprapurTM (Merck, Darmstadt, Németország) minőségűek voltak. A hígítások nagy tisztaságú vízzel ($18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$, Milli-Q System, Millipore, USA) történtek.

2.2. A nukleáris biztosítéki minták elemzéséhez alkalmazott vegyszerek

A visszanyerési és izotóphígításos elemzésekhez ^{242}Pu (National Institute of Standards and Technology, USA), ^{233}U (New Brunswick Laboratory, USA), ^{243}Am (National Institute of Standards and Technology, USA) nyomjelzőt, valamint ^{232}Th (SPEX CertiPrep, USA) és ^{237}Np monoizotópos standardot használtunk. 1 ng g^{-1} koncentrációjú multielemes standard oldatot (Merck, Darmstadt, Németország) használtunk az ICP-MS készülék optimalizálásához,

valamint természetes urán-oldatot a készülék okozta izotóparány-torzítás (*mass bias*) korrekciójára. Az extrakciós kromatográfiás elválasztáshoz használt TRU™ (100–150 µm részecskeméret, aktív komponens: oktilfenil-N,N-di-izobutil-karbamoilfoszfín oxid (CMPO) és tri-butyl-foszfát (TBP) extrahálószer keveréke, inert hordozó: Amberlite XAD-7) gyantát az Eichrom Technologies Inc. (Darien, Illinois, USA) gyártja és forgalmazza. Az elemzéshez 0,5 ml gyantát használtunk egyszer használatos műanyag Pasteur pipettába töltve (belső átmérő: 4 mm, oszlophossz: 12 mm). A felhasznált vegyszerek és reagensek analitikai tisztaságúak voltak. A használt sósav és hidrogén-fluorid Suprapur™ minőségű volt (Merck, Darmstadt, Németország), a roncsoláshoz és elválasztáshoz használt nagy tisztaságú salétromsavat forráspont alatti desztillációval állítottuk elő. A hígítások nagy tisztaságú vízzel (18,2 MΩ cm⁻¹, Milli-Q System, Millipore, USA) történtek.



1. Ábra. Az MTA Izotópkutató Intézetben található mintaelőkészítő tisztalaboratórium berendezései; laminaris fülke és mikrohullámú roncsoló.

2.3. A nukleáris törvényszéki vizsgálatokhoz alkalmazott műszerek és mérési körülmények

Az ICP-MS meghatározás kettős fókuszálású ICP-MS berendezéssel történt a precizitás javítása céljából ún. stabil mintabeviteli rendszer (Stable Introduction System, Elemental Scientific, Omaha, USA) alkalmazásával. A mintabevitel áramlási sebessége 100 µl min⁻¹ volt. Mérések előtt a készülék mérési paramétereinek optimalizálása multielemes oldat mérésével történt, 1 ng g⁻¹ urán esetében a mért érzékenység 1,0 × 10⁶ cps volt a ²³⁸U mérésekor, az UH⁺/U⁺ és UO⁺/U⁺ arányok kisebbek, mint 6 × 10⁻⁵ és 2 × 10⁻² voltak.

A lézerablációs ICP-MS mérésekhez egy UP-213 típusú lézerablációs berendezés (New Wave, Freemont, USA) szolgált mintabevitelre, amely a minta felszínéről a minta kis részletét (pg-ng mennyiséget) párologtatja el, majd argongázt alkalmazva bejuttatja azt a tömegspektrométerbe. A használt berendezés egy Nd:YAG lézert alkalmaz, melynek a hullámhossza 213 nm. A mérésekhez vonalpáztával dolgoztunk (páztázási sebesség: 5 µm s⁻¹, a lézer ismétlési sebessége: 10 Hz, lézernyaláb átmérője: 95 µm, a használt lézer energiája: 80% (0,28 mJ). A lézerablációs mérés optimalizálása NIST 612 referenciaanyag mérésével történt. A lézerablációs ICP-MS mérésekhez mind alacsony (R = 300), mind közepes (R = 4000) felbontást használtunk.

A mérés a nukleáris anyag 3 különböző helyén történt. Mivel a vizsgált minták korábban nem voltak besugározva, így nem feltételezhető a minta inhomogenitása. Az inhomogenitás a párhuzamos mérések szórásával ellenőrizhető.

2.4. A nukleáris biztosítéki minták méréséhez alkalmazott műszerek és mérési körülmények

A dörzsminták előkészítése laminaris fülkében (AireGard 126-400E, NuAire Inc., USA) történt, amely az Intézet tisztalaboratóriumában (100000-es osztályú) található.

A minták mikrohullámú feltárása MARS5 típusú (CEM Corp. Matthews, USA) mikrohullámú roncsoló berendezésben, nagynyomású teflonbombákban történt, nyomás és hőmérsékletkontroll mellett.

Az ICP-MS meghatározás Element2 típusú, kettős fókuszálású ICP-MS berendezéssel történt, Aridus deszolváló egység és mintabeviteli rendszer (Cetac Technologies, Omaha, USA) alkalmazásával, a kis mintamennyiségek miatt és az UH⁺ mennyiségének csökkentése céljából. A mintabevitel áramlási sebessége 60 µl min⁻¹ volt. Mérések előtt a készülék mérési paramétereinek optimalizálása multielemes oldat mérésével történt, 1 ng g⁻¹ urán oldat esetében az érzékenység 1,1 × 10⁶ cps volt a ²³⁸U mérésekor, az UH⁺/U⁺ és UO⁺/U⁺ arányok kisebbek, mint 5 × 10⁻⁵ és 2,5 × 10⁻² voltak.

Az 1. Ábra a mintaelőkészítő laboratóriumban található berendezéseket mutatja be.

2.5. Vizsgált nukleáris törvényszéki minták

Négy hazai lefoglalt vagy talált minta elemzését végeztük el: egy szegényített urán-oxid mintát (643. azonosítási számú minta ²³⁵U/²³⁸U izotóparány 0,00258 ± 0,00004), egy természetes urán-oxid mintát (590. azonosítási számú minta ²³⁵U/²³⁸U izotóparány 0,00713 ± 0,00014), valamint két alacsony dúsítású urán-oxid mintát (642. azonosítási számú minta, ²³⁵U/²³⁸U izotóparány 0,0255 ± 0,0013 és 597. azonosítási számú minta). A lézerablációs elemzésekhez egy saját készítésű urán-oxid mintát használtunk (UOX-STD), amelyet uranil-acetátból (Lachema Ltd. Csehszlovákia) hamvasztással állítottunk elő. A módszerek validálásához az Nuclear Smuggling International Technical Working Group (ITWG) által szervezett körelemzés során kapott nagy dúsítású urán-oxid mintát is elemeztünk (RR-HEU minta), amelynek korát a körmérés során több külföldi laboratórium is meghatározta. A roncsolásos elemzéshez az urán-oxid minták ismert mennyiségű részleteit 6 M salétromsavban melegítés mellett oldottuk. A lézerablációs ICP-MS elemzéseket a pasztilla formájú mintákon közvetlenül végeztük, míg a por minták (RR-HEU és UOX-STD) esetén préssel állítottuk elő a pasztillákat (átmérő: 5 mm, magasság: kb. 1 mm) és ezeken végeztük el az elemzést.

2.6. Vizsgált dörzsminták

Vizsgálatainkhoz a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által is alkalmazott standard TX304 (ITW Texwipe, USA) típusú, 10x10 cm nagyságú, pamutból készült dörzsmintavevő anyagot használtuk.

A módszer analitikai teljesítményjellemzőinek vizsgálatához és ellenőrzéséhez olyan dörzsmintát állítottunk elő, melynek az urán és plutónium izotóptartalma ismert volt. A dörzsmintavevő anyaghoz ismert izotóp-összetételű,

nemzetközi körelemzés hiteles anyagmintáját (*Institute of Reference Materials and Methods, National Nuclear Signatures Inter-laboratory Measurement Evaluation Programme, NUSIMEP*) adtuk hozzá ismert mennyiségben. Ezek a minták 5 ppb mennyiségben uránt, valamint nyomnyi mennyiségben plutóniumot és egyéb radionuklidokat (pl. Cs) tartalmaznak, melyek pontos mennyiségét nem adták meg referenciaértékként.

Az ismételhetőség vizsgálatához a tiszta dörzsmintavevő anyaghoz egy hazai lefoglalásból származó, ismert izotópozsettelű ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$: $0,0255 \pm 0,0013$), alacsony dúsítású urán-oxid minta savas oldatát adtuk. Három gramm oldatot adtunk a dörzsmintához, majd a mintaelőkészítést és a mérést a kidolgozott módszer alapján 5 ismétlésben végeztük. Az ismételhetőség a kapott mérési eredmények szórásával becsülhető.

2.7. Izotóparány-meghatározáshoz kidolgozott LA-ICP-MS módszer

Az ICP-MS technika izotóparány-mérésre történő alkalmazásakor néhány olyan hatást is figyelembe kell venni és korrigálni kell, amely hagyományos mennyiségi meghatározásnál nem szükséges. Így gyakorlatilag egy új módszerfejlesztési stratégiát kell alkalmazni ahhoz, hogy a módszer a nukleáris törvényszéki vizsgálatokkal szemben támasztott megbízhatósági kritériumokat teljesítse. A szükséges korrekciók közül a két legfontosabb a detektor holtidejének meghatározása, ill. a tömegtorzítás korrekciója.¹¹ Az MTA IKI Sugárbiztonsági Osztályán tárolt lefoglalt urán-oxid fűtőelem tabletták közül három eltérő dúsítási fokú mintát elemeztünk a JRC ITU-val közös kutatási együttműködésben. Mindhárom minta adagból, melyek ~ 100-300 db urán-oxid tablettát tartalmaznak véletlenszerűen 5-5 db tablettát választottunk ki az MTA IKI-ben történő LA-ICP-MS ill. gamma spektrometriai (GS) elemzésre. Ezt követően 1-1 mintát elemeztünk a JRC ITU-ban rendelkezésre álló roncsolásos módszerekkel.

2.8. Az eredetmeghatározáshoz kidolgozott módszer leírása

A gyártási idő mérése a ^{230}Th és ^{234}U mennyiségének nagyon pontos (kis bizonytalanságú) meghatározásán alapul. A ^{234}U , mint mátrixalkotó elem, nagy mennyiségben fordul elő az urán-tartalmú nukleáris anyagokban, így mérése viszonylag egyszerű: a minta feloldását és hígítását követően izotóphígításos ICP-MS módszerrel, ^{233}U nyomjelző alkalmazásával határozzuk meg. A ^{230}Th , mint az ^{234}U leányeleme, a mintában nyomelem-mennyiségben (tipikusan pikogramm, azaz 10^{-12} g g⁻¹ mennyiségben) fordul elő, így szükséges a mátrix kémiai elválasztása a mérést megelőzően. A pontos mennyiségi meghatározáshoz szükséges az izotóphígításos elemzés: ehhez ^{229}Th nyomjelző használata a legmegfelelőbb, amelyet anyaeleméből, ^{233}U -ból lefejtve (*milking*) lehet előállítani, s hitelesített ^{232}Th standard felhasználásával, fordított izotóphígítással határozható meg a pontos koncentrációja.

Az ^{234}U izotóphígításos ICP-MS meghatározásánál a minta mérés előtt több tízezerszeres hígítást igényelt, amelyet a pontosság érdekében, kétlépéses, tömeg szerinti hígítás alkalmazásával oldottunk meg hozzávetőleg 100 µg mintából kiindulva.

A mérendő ^{230}Th és ^{234}U izotópok koncentrációját az izotóphígítás elvei alapján, a mért $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ és a $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ izotóparányokból számoltuk ki. A készülék okozta izotóparány-torzítást lineáris korrekcióval korrigáltuk.

A lézerablációs ICP-MS mérés során nincs szükség különösebb mintaelőkészítésre: a minta egy részletét lézerrel elpárologtatjuk, majd ezt a mintarészletet bejuttatjuk az ICP-MS-be, s mérjük az izotópok mennyiségét és arányát. Bár maga a mérés egyszerű, a kiértékelés során problémát jelent, hogy a mért $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ intenzitásarány nem egyezik meg a gyártási idő meghatározásához szükséges $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomarányval, mivel az urán és a tórium más párolgási és ionizációs tulajdonságokkal rendelkezik. A kiértékelés során ezt figyelembe kell venni, ami az úgynevezett relatív érzékenységi faktor-módszerrel megtehető.

2.9. A dörzsminták elemzéséhez kidolgozott módszer leírása

Az optimalizált mintaelőkészítési módszer során a dörzsmintákat a PFA, mikrohullámú roncsolóedénybe helyezzzük, tömegüket lemérjük, majd ^{242}Pu , ^{233}U és ^{243}Am izotópnymjelzőket adunk hozzájuk ismert mennyiségben. Ezt követően 10 ml 65 m/m%-os salétromsavat adunk hozzájuk. A mintákat egy éjszakán át állni hagyjuk (előroncsolás), majd a mikrohullámú roncsolóba helyezzzük. A minták bemérése és az előroncsolás nagytisztaságú térben, lamináris fülkében történik a környezeti (urán) háttér csökkentése céljából.

A feltárást követően a mintákat ioncserélt vízzel 50 ml-es polipropilén csövekbe mossuk. A mintaoldat végső savkoncentrációját 3 M-ra szükséges beállítani, amihez a feltárást követően elreagált salétromsav mennyiségét 1 ml 65 m/m%-os HNO_3 adagolásával pótoljuk. Végül az oldatokat ioncserélt vízzel 40 ml-re töltjük. A mintákhoz 100 mg Mohr-sót ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) adunk, majd 10 perces rázás után óvatosan 0,5 ml 25 m/m%-os NaNO_2 -et csepegtetünk az oldatokhoz. A mintákat fél óráig állni hagyjuk időnkénti összerázás mellett.

A TRU gyantából Pasteur pipettában 0,5 ml térfogatú, extrakciós kromatográfiás oszlopot készítünk. A gyantát 5 ml 3 M HNO_3 -al kondicionáljuk, majd a mintákat felvisszük az oszlopra. Az oszlopot 5 ml 3 M HNO_3 -al mossuk, majd megkezdjük az egyes frakciók eluálását. Első lépésben az Am frakciót kapjuk meg 5 ml 4 M HCl-at használva. A második lépésben a gyantán erősen kötött Pu(IV) ionokat erős redukálószerrel Pu(III) ionokká redukáljuk, és PFA főzőpohárba eluáljuk az oszlopról. Ehhez a lépéshez 15 ml 0,1 M aszkorbinsavat használunk 4 M HCl oldatban. A Th-Np frakció lemosásához 5 ml 0,1 M HF/4M HCl oldat szükséges. Végül az U frakciót kapjuk meg 15 ml 0,05 M oxálsav/0,1 M HCl oldat alkalmazásával. A frakciókat PFA főzőpohárba gyűjtjük, majd főzőlapon háromszor szárazra pároljuk, miközben 2 ml 65 m/m%-os salétromsav és hidrogén-peroxid hozzáadásával elroncsoljuk a frakciók szervesanyag-tartalmát. A Pu-frakciók esetében a roncsoláshoz cc. HF és perklorosav alkalmazása is szükséges a stabil aszkorbinsav-komplexek elbontásához. A minták maradék 1 cseppjét, pontosan ismert tömegű, nagyjából 1,5 ml térfogatú, híg (1 m/m%-os) salétromsavban oldjuk. A mérendő izotópok koncentrációját az izotóphígítás elvei

alapján, a mért $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ és $^{241}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$, valamint $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ és $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ izotóparányokból számítjuk ki¹². A készülék okozta tömegtorzítást lineáris korrekcióval korrigáltuk. Az izotóparányok bizonytalanságának (precizitásának) meghatározása az ICP-MS szoftverével történt.

3. Eredmények

3.1. Az eredetmeghatározáshoz kidolgozott roncsolásos módszer teljesítményjellemzői

A kidolgozott roncsolásos ICP-MS módszer teljesítményjellemzőit az 1. Táblázat foglalja össze. A módszer gyors, a gyártási idő mintegy két napon belül egyszerűen és pontosan meghatározható. A kimutatási határ alapján megadható az a minimális kor, amely adott dúsítású uránminta esetén elérhető: a kapott kimutatási határ (0,20

pg ^{230}Th -tartalom) azt jelenti, hogy már néhány hónapos természetes urán-oxid minta (10 mg minta mérésével) kora és gyártási ideje meghatározható a kidolgozott módszerrel. Az elért alacsony érték azt is jelenti, hogy már alacsony dúsítási fokú, például természetes vagy szegényített uránminták is elemezhetőek a módszerrel, amelyek a hazai lefoglalt minták döntő többségét jelentik.

3.2. Hazai lefoglalt minták gyártási idejének meghatározása roncsolásos módszerrel

A módszert alkalmaztuk a hazai lefoglalt vagy talált nukleáris minták gyártási idejének meghatározására. A kapott mérési eredményeket a 2. Táblázat tartalmazza. A feltüntetett koradatok a 2007.04.01-i referenciaidőre vonatkoznak. A módszer validálására szolgáló, körelemzésből származó **RR-HEU** mintára kapott mérési adatok jól egyeznek a többi laboratórium által mért értékekkel (1979. február-július)¹.

1. Táblázat. A kidolgozott roncsolásos ICP-MS módszer teljesítményjellemzői.

	^{230}Th meghatározás	^{234}U meghatározás
Mintaelőkészítés		
Ideje	2 nap	3 óra
U dekontaminációs tényezője	$> 4 \times 10^9$	NA
Kémiai visszanyerés	53-86%	NA
Abszolút kimutatási határ	0,20 pg (0,15 mBq)	0,24 pg ($5,5 \cdot 10^{-2}$ mBq)
A mérés bizonytalansága ($k = 2$)	0,8-2,51%	0,67-1,2%
A mérés ideje	2 nap	2 óra
Teljes bizonytalanság ($k = 2$)	0,85-2,6%	0,70-1,35%

3.3. Az eredetmeghatározáshoz kidolgozott lézerablációs ICP-MS módszer teljesítményjellemzői

Az elért kimutatási határ ($33,6 \text{ pg g}^{-1}$ ^{230}Th -tartalom), amely – bár nagyobb, mint a roncsolásos módszerrel elérhető – alkalmas a lefoglalt nukleáris anyagok gyártási idejének

meghatározására. Előnye, a módszernek, hogy gyorsabb, mint a roncsolásos elemzés, hátránya viszont, hogy a mérés bizonytalansága, így a gyártási idő bizonytalansága is nagyobb, mint a roncsolásos módszerrel elérhető érték. Ha például a minta inhomogén, a lézerablációs ICP-MS gyártási idő mérés nem végezhető el pontosan. A kimutatási határ alapján mérhető minimális kor természetes izotóp-összetételű

2. Táblázat. A kidolgozott roncsolásos ICP-MS módszer teljesítményjellemzői.

Minta	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arány	Mért $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomarány	Számolt kor (év)	Gyártási idő
643. számú	$0,00258 \pm 0,00004$	$3,88 \cdot 10^{-5} \pm 2,8 \cdot 10^{-6}$	$13,7 \pm 1,0$	1993. augusztus (± 12 hónap)
590. számú	$0,00713 \pm 0,00014$	$5,01 \cdot 10^{-5} \pm 2,4 \cdot 10^{-6}$	$17,73 \pm 0,87$	1989. július (± 10 hónap)
642. számú	$0,0255 \pm 0,0013$	$4,38 \cdot 10^{-5} \pm 2,8 \cdot 10^{-6}$	$15,51 \pm 0,98$	1991. szeptember (± 12 hónap)
RR-HEU	$10,80 \pm 0,17$	$7,89 \cdot 10^{-5} \pm 3,6 \cdot 10^{-6}$	$27,9 \pm 1,3$	1979. június (± 16 hónap)

uránminta esetén 0,58 év, tehát már fiatal minták gyártási ideje is meghatározható a módszerrel. Az alacsony kimutatási határ azt is jelenti, hogy már alacsony dúsítású, például a hazai lefoglalt minták döntő többségét jelentő természetes vagy szegényített uránminták is mérhetőek a módszerrel. Fő előnye az eljárásnak, hogy tulajdonképpen

roncsolásmentes technikának tekinthető: az elemzéshez mindössze nanogramm (10^{-9} g) mintamennyiségre van szükség, valamint nem szükséges a minta kémiai mintaelőkészítése, például oldása. Ezért a módszer különösen alkalmas törvénytörési elemzések elvégzésére, valamint olyan minták vizsgálatára, ahol kevés anyag áll

rendelkezésre a vizsgálathoz. A módszer igen gyors: a gyártási idő a minta laboratóriumba érkezésétől számított három órán belül egyszerűen meghatározható.

A kidolgozott lézeralblációs ICP-MS módszer teljesítményjellemzőit a 3. Táblázat foglalja össze.

3. Táblázat. A kidolgozott lézeralblációs ICP-MS módszer teljesítményjellemzői

Kimutatási határ (^{230}Th)	33,6 pg g ⁻¹
Meghatározási határ (^{230}Th)	88,8 pg g ⁻¹
Tipikus precizitás (k = 2)	9-35%
Meghatározás ideje	3 órán belül
Minimális meghatározható kor	0,58 év

3.4. Hazai lefoglalt minták izotóp-összetételének meghatározása LA-ICP-MS módszerrel

Az urán-oxid tabletták vizsgálata során a tabletták felszínéről jellemzően 3-5 helyről vettünk mintát, hogy a kis mintavételi felület okozta bizonytalanságot csökkentsük. A mintavételi pontok minden esetben az urán-oxid tabletták fedőlapján történtek, a palástról nem került sor mintavételre. A tömegtorzítás korrekcióját természetes izotóp-összetételű urán tabletták elemzésével végeztük el. Az eredményeket tömegszázalékban adtuk meg.

4. Táblázat. Az 590-2 jelzésű minta izotóp-összetétele tömegszázalékban, zárójelben a bizonytalanságok vannak feltüntetve.

	MC-ICP-MS ^a	TIMS ^a	ICP-MS ^a	LA-ICP-SFMS ^b
^{234}U	0,00515(9)	0,00494(31)	0,00579(55)	0,00524(10)
^{235}U	0,71213(65)	0,71121(41)	0,71100(85)	0,7083(43)
^{236}U	-	-	0,0012(22)	-
^{238}U	99,2827(6)	99,2839(20)	99,2820(12)	99,2865(44)

^a A JRC ITU-ban végzett mérések

^b Az MTA IKI-ben végzett mérések

5. Táblázat. Hazai, lefoglalt vagy talált nukleáris anyagok gyártási ideje lézeralblációs ICP-MS technikával meghatározva.

Minta	Számolt kor (év)	Gyártási idő
643. számú minta	> 2,3	2004. novembere előtt
642. számú minta	16,1 ± 3,0	1991. február (± 3 év)
597. számú minta	15,1 ± 1,0	1992. december (± 1 év)
RR-HEU	30,4 ± 3,8	1976. október (± 3.8 év)

3.5. Hazai lefoglalt minták gyártási idejének meghatározása LA-ICP-MS módszerrel

A módszert alkalmaztuk a korábban roncsolásos módszerrel is elemzett hazai, lefoglalt vagy talált nukleáris minták

gyártási idejének meghatározására (5. Táblázat). A kapott eredmények a megadott hibahatárokon belül jól egyeznek a roncsolásos technikával kapott adatokkal (2. Táblázat), valamint a **RR-HEU** minta esetén a többi külföldi laboratórium által mért eredményekkel (1979. február-július).¹³

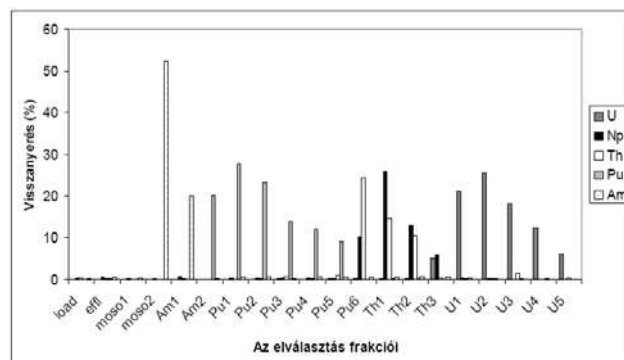
3.6. Safeguards célú dörzsminták elemzéséhez kidolgozott, optimalizált elválasztási módszer

A dörzsminták mintaelőkészítése, valamint elem- és izotóptartalmának meghatározása többnyire időigényes folyamat. A legtöbb esetben a mintaelőkészítés első lépéseként hosszadalmas hamvasztásos módszert alkalmaznak. Számunkra elsődleges szempont volt, hogy az analízis idejét és a mintaelőkészítési lépések számát csökkentsük, amely által a kimutatási határt alapvetően befolyásoló háttér is csökkenthető.

Ezen feladatokhoz a mikrohullámú, savas feltárást, valamint egy saját fejlesztésű, gyors, ún. extrakciós kromatográfiás elválasztás alkalmazását találtuk optimálisnak. Előroncsolással együtt a teljes dörzsminta darabolás nélkül feltárható mikrohullámú készülékben, így megakadályozható a minták esetleges szennyeződése, valamint nem szükséges az időigényes hamvasztásos módszer alkalmazása. A mikrohullámú roncsolás nagy előnye, hogy a külső környezettől zárt térben történik viszonylag kevés reagens (salétromsav) hozzáadása mellett, így csökkenthető a háttér és javítható a mérés megbízhatósága.

A feltáráshoz az Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség (*Environmental Protection Agency, EPA*) által javasolt EPA-3052-es mikrohullámú feltárási módszert vettük alapul. Az eljárást úgy módosítottuk, hogy a feltáráshoz csak 65 m/m%-os (tömény) salétromsavat alkalmaztunk, továbbá kisebb teljesítménnyel és lassabb felfűtéssel roncsoltuk a mintákat. A módszerfejlesztés során optimalizáltuk a mintaelőkészítési körülményeket (oxidációs állapot beállítása, használt eluensek minősége és mennyisége).

A mérési eredményeink alapján az optimalizált eljárás alkalmazásával a radionuklidok többsége jól elválasztható egymástól; az Am, Pu, Th/Np és U külön frakciókban gyűjthetők. A Np és a Th egy frakcióban érkeznek le az oszlopról, de az ICP-MS meghatározásnál ezek nem zavarják egymás mérését. A 2. Ábra a kapott optimalizált elúciós profilt mutatja be.



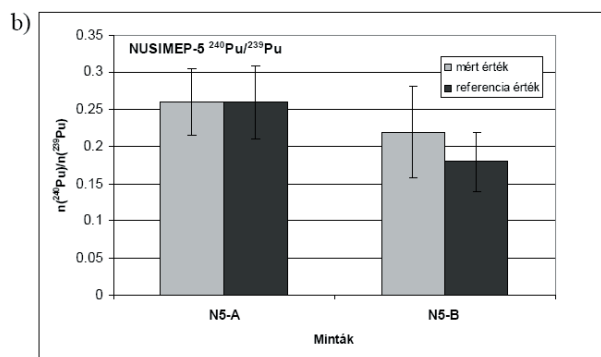
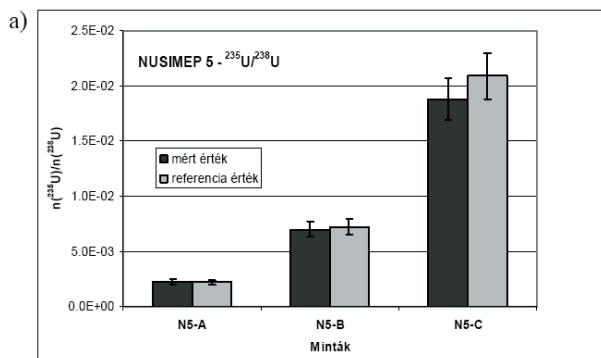
2. Ábra. A vizsgált radionuklidok elválasztásának optimalizálásával kapott elúciós profil.¹⁴

3.7. Dörzsminták elemzéséhez kidolgozott analitikai módszer teljesítményjellemzői

A módszer kimutatási határának meghatározásához ^{233}U és ^{242}Pu izotópokkal nyomjelzett, de mintavételre nem használt dörzsminta anyagot (vakmintát) használtunk, amelyen a valódi mintához hasonlóan elvégeztük a teljes elemzést, így tartalmazta az összes – vegyszerekből, mintaanyagból, stb. – származó háttérszennyezést. A kimutatási határt a vakminta mérésekor kapott háttér szórásának háromszorosaként definiált koncentráció-értékkel adtuk meg. A mért kimutatási határokat a 6. Táblázat foglalja össze. A táblázatban feltüntettük a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által elvárt és a szerződéses laboratóriumokkal szemben támasztott követelményeket is.

6. Táblázat. A kidolgozott módszer kimutatási határai és a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) elvárásai.

Izotóp	Kimutatási határ	NAÜ követelmény
^{239}Pu	7.5 fg	$\text{Pu} \leq 10 \text{ fg/}$ dörzsminta
^{240}Pu	2.4 fg	
^{241}Pu	1.1 fg	
^{238}U	1 ng	$\text{U} \leq 0.1\text{-}5 \text{ ng/}$ dörzsminta
^{235}U	11.4 pg	
^{234}U	0.14 pg	
^{236}U	0.083 pg	



3. Ábra. A NUSIMEP-5 körelemzés mintáit tartalmazó szintetikus dörzsminták mért értékeinek és a körelemzés referenciaértékeinek összevetése az a) $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ és b) $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ izotóparányok esetében.

Az eredményekből leolvasható, hogy a kidolgozott módszer megfelel a NAÜ elvárásoknak és a hálózatba belépni kívánó laboratóriumokkal szemben támasztott követelményeknek.

A nyomjelzőkből számolt kémiai visszanyerések 62-88% között változtak.

A kidolgozott módszer pontosságát egy nemzetközi körelemzés hiteles anyagmintáit felhasználva határoztuk meg. A dörzsmintákhoz a NUSIMEP-5 körelemzés mintáit adtuk hozzá, ismert mennyiségben, amely 5 ppb mennyiségben uránt, nyomnyi mennyiségben pedig plutóniumot és egyéb radionuklidokat tartalmaz. A mért értékek és a hiteles referenciaértékek összevetését a 3. Ábra a) és b) része mutatja be az $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ és a $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ izotóparányok esetében.

A kapott eredmények jól egyeztek a hiteles értékekkel, mind az urán, mind pedig a plutónium izotóparányok esetében és igazolták a módszer alkalmazhatóságát.

A NUSIMEP minták hivatalosan megadott össz. U koncentrációja $5 \pm 0,5 \text{ ng g}^{-1}$. Az izotóphígítás elve alapján általunk mért érték a szintetikus mintákban $5,13 \pm 0,4 \text{ ng g}^{-1}$ -nak adódott. A körelemzés mintájához nincsen megadott hiteles Pu mennyiség, így ehhez nem állt rendelkezésünkre referencia érték. A ^{239}Pu -re számolt mennyiség: $0,0129 \pm 0,002 \text{ fg g}^{-1}$, a ^{240}Pu -re számolt mennyiség pedig: $0,0034 \pm 0,0006 \text{ fg g}^{-1}$.

4. Összefoglalás

Az MTA Izotópkutató Intézet által kidolgozott új módszereket, eredményeket mutattuk be a közleményben.

Analitikai módszereket (roncsolásos és kvázi roncsolásmentes ICP-MS eljárásokat) dolgoztunk ki nukleáris minták (urán-oxid-tartalmú hasadóanyagok) gyártási idejének meghatározására. A módszerek alkalmasak a hazai lefoglalt vagy talált nukleáris anyagok elemzésére és karakterizálására, mivel az elért alacsony kimutatási határ révén már az alacsony dúsítási fokú (például szegényített, természetes vagy alacsony dúsítású) anyagok is mérhetők. A módszereket összehasonlítottuk egyéb, az irodalomban leírt eljárásokkal, valamint alkalmaztuk hazai lefoglalt minták gyártási idejének meghatározására.

Mintaelőkészítési módszert (mikrohullámú roncsolásos és extrakciós kromatográfiás elválasztásos eljárást) és tömegspektrometriás meghatározást dolgoztunk ki nukleáris biztonsági (safeguards) dörzsminták U és Pu izotóp-összetételének és mennyiségének meghatározásához. Az analitikai eljárás megfelel a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség követelményeinek. A módszer alkalmas a dörzsminták gyors és egyszerű mintaelőkészítésére és az elért alacsony kimutatási határ révén alkalmas nyomnyi mennyiségű nukleáris szennyezések kimutatására és eredetének felderítésére. A módszer alkalmazása során az U és a Pu izotópok teljes mértékben elválaszthatók egymástól. A módszer továbbfejleszthető további, nukleáris biztonsági szempontból fontos radionuklid elemzésére, például Am, Np, Th meghatározására. A módszer teljesítményjellemzői, valamint az alacsony kimutatási határok mutatják, hogy a módszer jól alkalmazható dörzsminták gyors és hatékony elemzésére, ezzel együtt nukleáris létesítmények ellenőrzésére.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Atomenergia Hivatal és az OTKA (F61087) támogatásáért. Stefánka Zsolt köszöni a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatását. Továbbá köszönet illeti Dr. Bíró Tamást, Dr. Zsigrai Józsefet, Dr. Vajda Nórárt és Dr. Surányi Gergelyt a munkában nyújtott segítségükért.

Hivatkozások

1. Mayer, K.; Wallenius, M.; Ray, I. *Analyst*, **2005**, Vol. 130(4), pp 433-441.
2. Nguyen, C.T. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2005**, Vol. 229(1), pp 103-110.
3. Nguyen, C.T.; Zsigrai, J. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2006**, Vol. 243(1), pp 187-192.
4. Wallenius, M.; Morgenstern, A.; Apostolidis C.; Mayer, K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, Vol. 374, pp 379-384.
5. Wallenius, M.; Mayer, K. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, Vol. 366(3), pp 234-238.

6. Morgenstern, A.; Apostolidis, C.; Mayer, K.; Wallenius, M. In: *Advances in Destructive and Non-destructive Analysis for Environmental Monitoring and Nuclear Forensics*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2002**, pp. 367-369.
7. Donohue, D.L.; Zeisler, R. *Anal. Chem.*, 1993, Vol. 65(7), pp 359A-368A.
8. Donohue, D.L. *J. Alloys Comp.*, **1998**, Vol. 271-273, pp 11-18.
9. Donohue, D.L. *IAEA Bulletin*, **2002**, Vol. 44(2), pp 17-23.
10. Varga, Zs. Ph.D. Dissertation, Eötvös Loránd University of Sciences, **2007**
11. Stefánka, Zs.; Katona, R.; Varga, Zs. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2007**, Vol. 23, pp 1030-1033.
12. Magara, M.; Sakakibara, T.; Kurosawa, S.; Takahashi, M.; Sakurai, S.; Hanzawa, Y.; Esaka, F.; Watanabe, K.; Usuda, S. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2002**, Vol. 39, pp 308-311.
13. Dudder, G.B.; Hanlen, R.C.; Herbillon, G.M.J. In: *Advances in Destructive and Non-destructive Analysis for Environmental Monitoring and Nuclear Forensics*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2002**, pp 41-51.
14. Széles É. Nukleáris biztosítéki ellenőrzés keretében vett dörzsminták plutónium-tartalmának mennyiségi és izotóparány meghatározása, kutatási jelentés az Országos Atomenergia Hivatal számára (OAH-ANI-ABA 11/09), **2009**

Application of inorganic mass spectrometry for analysis of nuclear forensic and safeguards swipe samples

The smuggling of nuclear materials is a new challenge for the national forensic laboratories in Hungary. The task of the categorization and characterisation of nuclear material of unknown origin has been delegated to the Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences in 1996 by governmental decree. The isotopic composition determination of seized material – mostly low enriched uranium (LEU), natural uranium (NU) and depleted uranium (DU) samples – has been carried out mainly by gamma spectrometry (GS), thermal ionization mass spectrometry (TIMS) or multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). However, during the last decades inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) equipped with single electron multiplier has become an alternative technique for such purposes. Since the investigated materials are forensic evidences special attention has to be paid for minimizing the required sample amount. However, for this special application laser ablation (LA) sample introduction offers several advantages e.g. the low sampling amount required for analysis (typically several μg) and the short measurement time, this method has been used for analysis of uranium based materials only for nuclear science but not for nuclear forensic application.

Another task of the Institute of Isotopes is the analysis of environmental safeguards swipe samples. International safeguards have been applied about 30 years in order to verify that nuclear materials declared by a State to the IAEA are used for peaceful purposes only. In 1991 IAEA and inspectors were combing the rubble of Iraq's nuclear installations looking for evidence of a secret programme to produce atomic bombs. This case opened a new chapter in the development of international nuclear safeguards. States in 1995 adopted measures for a strengthened safeguards system. One of the principal strengthening measures studied under this programme was the use of environmental sampling and analysis to detect nuclear signatures which might reveal undeclared activities. The most effective sampling type is the swipe sample. The Agency regularly takes such samples in the field and sends them to laboratories for detection of any traces of nuclear material. Much information can be obtained from the small amount of material collected in one sample that inspectors

swipe on a 10 x 10 cm piece of cotton cloth. For this purpose, some instrumental methods: based on radiometry or mass spectrometry, e.g.: thermal ionization mass spectrometry (TIMS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), accelerator mass spectrometry (AMS) has been used for the identification of isotopes in swipe samples. However, several of these methods are with very expensive instrumentation, difficult operation and time consuming and tedious sample preparation. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is at present the most frequently used inorganic mass spectrometric technique. This powerful analytical technique is also increasingly used for the measurement of long-lived radionuclides, including plutonium.

The aim of this study was to demonstrate some novel results of the Institute of Isotopes which are applied in nuclear forensics and safeguards system.

A simple and reliable analytical method has been developed for the rapid categorization of seized uranium oxide materials based on uranium isotopic composition. Since the investigated materials are forensic evidences special attention was paid for minimising the required sample amount by using LA-ICP-MS detection. A simple and rapid destructive analytical method has been developed for determination of production date of uranium-based nuclear materials by isotope dilution ICP-SFMS. The method due to its low detection capabilities can be used for the age determination even if limited sample amount is available (for example, approximately 10 mg of natural UO_2 is usually sufficient for age determination with suitable uncertainty) or for low-enriched uranium materials.

The production date can also be determined by direct laser ablation ICP-SFMS technique, which has the great advantage that it does not require the dissolution of the sample and only a small portion (approximately a few micrograms) is consumed for the analysis. However, care has to be taken to avoid the occurring molecular interferences. Though the precision of laser ablation ICP-SFMS technique is inferior to that of the liquid sample introduction, the uncertainty of the measured production date is usually adequate for nuclear forensic purposes.

The LA-ICP-SFMS methods were validated by inter-laboratory comparison and were also applied for investigation of seized nuclear materials. The results obtained by LA-ICP-SFMS agree well within their uncertainties with those of independent analytical techniques. Although the precision of laser ablation ICP-SFMS technique is worse than that of the other techniques based on liquid sample introduction (e.g. MC-ICP-MS or SN-ICP-SFMS), the uncertainty of the measured parameters is usually adequate for nuclear forensic purposes.

A rapid and simple sample preparation method has been also developed for the determination of plutonium, uranium and other radionuclides in environmental swipe samples by ICP-SFMS.

Shorter sample preparation using only microwave digestion and an easy and fast extraction chromatographic step were used for separation and preconcentration of radionuclides in the samples.

The analytical performance of the method agrees with the requirements (accuracy, precision, repeatability) of International Atomic Energy Agency and can be applied for routine analysis. The low detection limits achieved enable the analysis of isotope ratios and isotope concentrations of U and Pu and other radionuclides. The ICP-MS laboratory of the Institute of Isotopes proposed to join to the Network of Analytical Laboratories.

Árnyékolt uránminták interrogációs vizsgálata LINAC fotoneutronforrással

LAKOSI László*, NGUYEN Cong Tam, BAGI János és SERF Egyed

MTA Izotópkutató Intézet Sugárbiztonsági Osztály, Konkoly-Thege M. út 29-33, 1121 Budapest

1. Bevezetés

A nukleáris anyagok gyenge és lágy gamma sugárzása általában könnyedén leárnyékolható. Illegális forgalmuk (lopás, csempészés) felderítése saját sugárzásuk alapján (passzív módon) körülményes. Az erősen dúsított urán saját γ -sugárzását pl. már néhány mm-es fémlemez is leárnyékolja. Nukleáris anyagokat illegálisan izotópszállító tartóban is (pl. legálisan szállított radioizotóp mellett, de önállóan is) forgalmazhatnak. A csomagban elhelyezett anyag burkolata, árnyékolása általában megakadályozza a direkt módszerrel történő kimutatást, így a passzív γ -detektálási módszerek többnyire nem alkalmasak az elrejtett anyag kimutatására. A neutronok azonban áthatolnak az árnyékoláson, így neutrontetektáláson alapuló technika segítségével több esély van a csempésztett nukleáris anyag kimutatására. Ilyen esetben célszerű lehet a tartóból nem kivenni az anyagot, és úgy elvégezni a besugárzást és a vizsgálatot.

A spontán hasadó anyagok által kibocsátott neutronok már önmagukban is elég nagy intenzitást képviselhetnek a passzív neutrontetektálással történő kimutatáshoz, azonban a spontán nem hasadó anyagok (pl. az erősen dúsított urán) esetén valamilyen aktív technikára van szükség. Ilyen például a neutron-interrogáció. Ez külső neutronforrással történő besugárzást jelent, melynek hatására az elrejtett nukleáris anyagban indukált hasadások során kibocsátott neutronok mérése nyújt lehetőséget az anyag kimutatására.

A szállítmány neutronokkal való besugárzása (aktív interrogáció) következtében megjelenő hasadási neutronok abszorbensen keresztül is jól detektálhatók. Ezért a vizsgálandó mintát – az árnyékoláson keresztül – neutronokkal sugározzuk be hasadás indukálása céljából, a hasadási neutronokat pedig ugyancsak az árnyékoláson keresztül detektáljuk.

A hasadási neutronoknak a besugárzó neutronoktól való megkülönböztetésére a hasadási neutronok korrelációjának kihasználása (koincidencia-számlálás), vagy a késő neutronok adnak lehetőséget, mivel ez utóbbiak időben szétválaszthatók az interrogáló neutronoktól. Mivel a késő neutronok intenzitása kicsi (a hasadási neutronok $\sim 1\%$ -a), jó statisztika eléréséhez elég hosszú ideig kell mérni, vagyis pulzáló neutronforrás szükséges, és a késő neutronokat az impulzusok közti szünetekben lehet detektálni.

A célkitűzés aktív interrogációs módszer kidolgozása volt árnyékoló tartóba helyezett erősen dúsított U-minták kimutatására. A vizsgálat LINAC fotoneutronforrással impulzus-üzemben történt. A fékezési sugárzás által

kiváltott neutronimpulzus előállítására nehézvizet vagy Be konvertert alkalmaztunk. A gyorsító elektronimpulzusával szinkronizált indítás után az impulzusok közötti időtartam alatt, He-3 töltésű proporcionális számlálósövekkel felépített neutronszámlálóval mértük a késő neutronok intenzitását.

2. A késő neutronok intenzitásának időfüggése az interrogáció tartama alatt. A neutronimpulzus kialakulásának vizsgálata.

A telítési és lebomlási viszonyokat az interrogáló LINAC-impulzus frekvenciájának függvényében elméletileg, és a lehetőségekhez képest kísérletileg is vizsgáltuk.

Az U-235 hasadásából származó késő neutronok az irodalom¹ alapján a felezési idejük szerint 6 csoportra bonthatók (a gyors neutronok okozta hasadás hozamai lettek figyelembevéve, mivel a termalizáció messze nem teljes). Az egyes csoportok járuléka az 1. táblázatban láthatók.

1. Táblázat. Gyors neutronok által hasított U-235-ből származó késő neutron csoportok.

Csoport	$T_{1/2}$ (s)	Rel. hozam R (%)	Rel. intenzitás I (%)
1	0,179	2,6	23,1
2	0,496	12,8	41,1
3	2,23	40,7	29,1
4	6,0	18,8	5,0
5	21,84	21,3	1,6
6	54,51	3,8	0,11

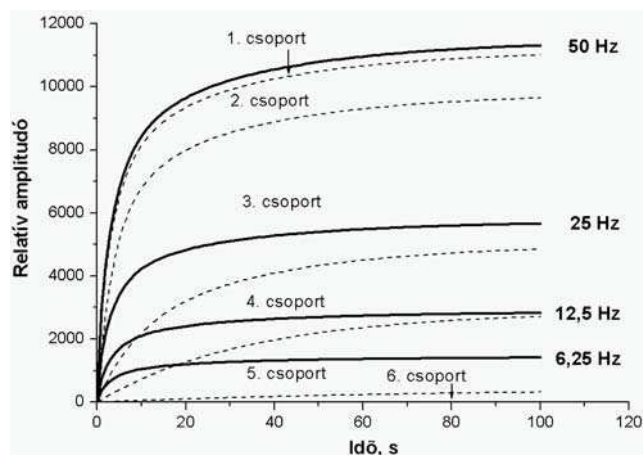
Míg a hozam a hasadási késő neutronok összes számát adja meg a teljes lebomlásig, az intenzitás az időegység alatti kezdeti késő neutron emissziót jelenti. A relatív intenzitások a relatív hozamoknak a megfelelő bomlási állandóval való szorzásával adódnak, összegük 100%-ra történő normálásával, az

$$I_i = \frac{R_i \ln 2}{T_{1/2i}} \cdot \frac{100}{\sum_i \frac{R_i \ln 2}{T_{1/2i}}}$$

képlet szerint.

* Tel.: 392 2222/31 35; fax: 392 2529; e-mail: lakosi@iki.kfki.hu

A folyamatosan pulzáló besugárzás eredményeként a késő neutronok intenzitása telítésbe megy, az alkalmazott frekvenciától függő amplitudóval. A telítési görbék a négy LINAC frekvenciára az 1. ábrán láthatók. Az egyes csoportok telítési görbéi itt 50 Hz frekvencián vannak csak feltüntetve. Igen lényeges, hogy a frekvencia felezésével – az elektronáram átlag-erősségével párhuzamosan – a telítési intenzitások is feleződnek. Leolvasható, hogy 20 s besugárzási idő már közel 80%-os telítést tesz lehetővé, ezért előbesugárzásként általában ennyit alkalmaztunk a besugárzási-mérési ciklusok megkezdése előtt a mérések folyamán. Az ordináta a LINAC egyszeri impulzusa által létrehozott kezdeti későneutron-amplitudót 100%-nak véve lett beskálázva, so-called active portal monitor.

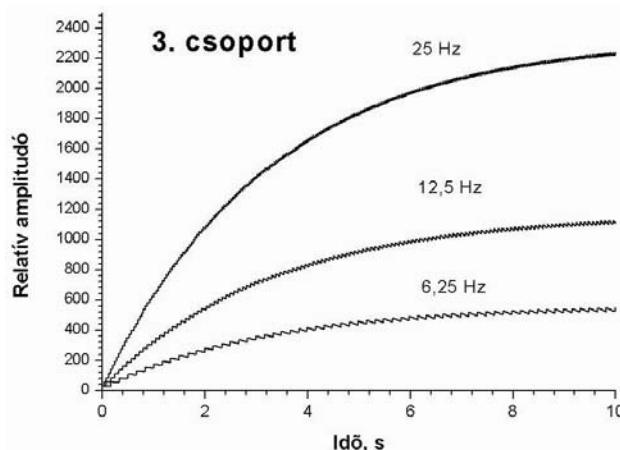


1. Ábra. A késő neutronok telítési görbéje a 4 frekvenciára. Az egyes csoportok telítési görbéje csak 50 Hz-es besugárzásra van megadva.

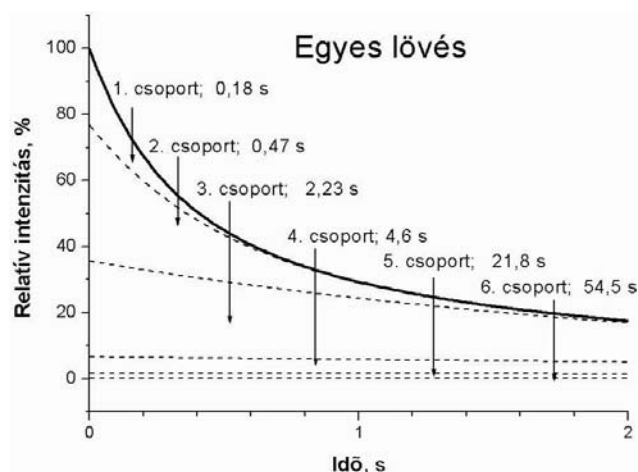
A tényleges telítési görbéken az impulzusok közötti besugárzás-lebomlás ciklikus ismétlődéseinek fűrészfog-szerű hatása is megjelenik, melytől az 1. ábrán az egyszerűség kedvéért eltekintettünk. A legnagyobb hozamú harmadik késő neutron csoportnak három frekvenciára vonatkozó tényleges telítési görbéi vannak – illusztrációképpen – a 2. ábrán felrajzolva.

A 3. ábrán az egyes késő neutron-csoportok lecsengésének időfüggése látható a LINAC egyszeri impulzusa után. Az ábrán az egyes csoportok felezési időit is jelöltük. Az induló amplitudók a táblázatban szereplő relatív intenzitások. A 4. ábrán ezzel szemben a 25 Hz-es, telítési besugárzás utáni lebomlást ábrázoltuk. (A 25 Hz-es ismétlődési frekvenciának kitüntetett szerepe van, mert ez bizonyult a mérések során optimálisnak.) A késő neutron-intenzitás amplitúdója az egyszeri impulzus utánának majdnem 60-szorosára növekedett, emellett az egyes késő neutron-csoportok relatív súlya is tekintélyes eltolódást szenvedett (ugyanis az induló amplitudók itt már – a telítés miatt – az egyes hozamoknak felelnek meg). A lecsengések eltérő menete a kezdeti 2 s alatt jól követhető a kinagyított részleten. A besugárzás leállta után 2 másodperccel az intenzitás csak kb. 65%-ra esik vissza az egyszeri impulzus utáni 20%-kal szemben. A lebomlást kísérletileg is sikerült követni az első 400 s-os időtartam alatt. A kezdőpont a 10,5 g-os U minta 25 Hz-es frekvenciával történő interrogációja során mért beütésszám volt (a mérések leírását lásd alább). Ezután kiolvastuk a

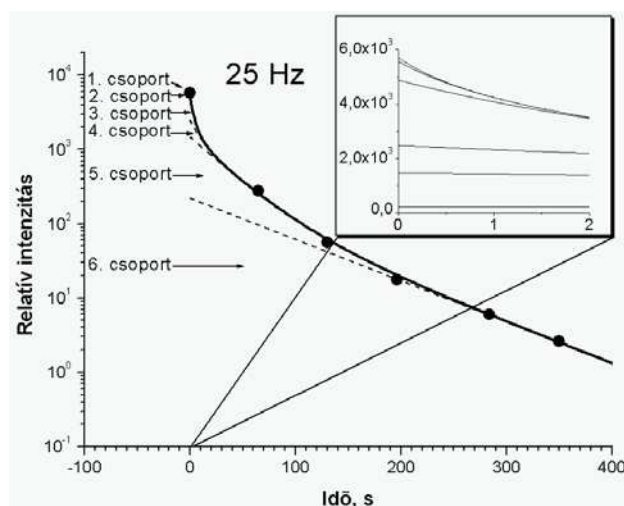
LINAC leállása utáni egymást követő mérési idők alatt kapott beütéseket.



2. Ábra. A 3. késő neutron csoport tényleges telítési görbéi.



3. Ábra. A késő neutronok intenzitásának időfüggése az első 2 másodpercben egyes lövés után.



4. Ábra. A késő neutronok intenzitása telítésig történő 25 Hz-es besugárzás után.

A relatív amplitúdóhoz normalizált mérési pontok jól illeszkednek a számított (folytonos vonal) görbéhez.

3. Mérőberendezés

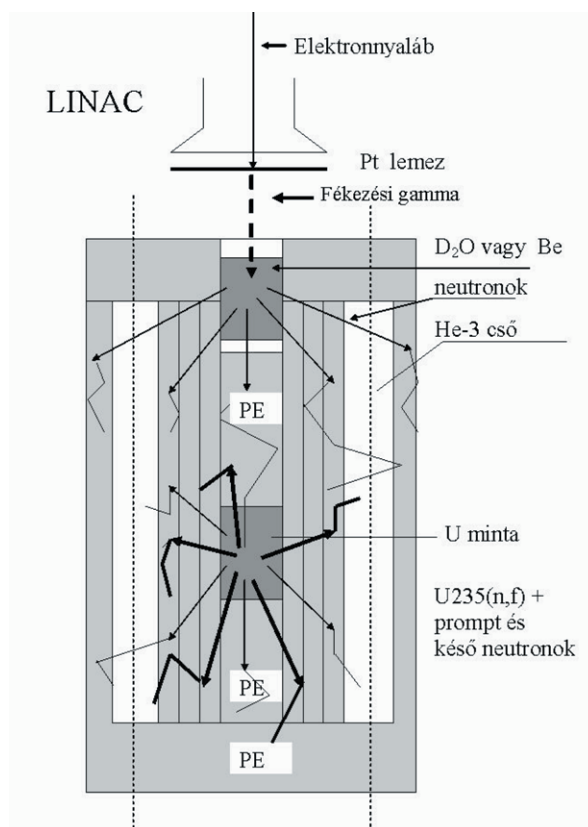
A LINAC (Tesla LPR-4, 100 W max.) 50, 25, 12,5 és 6,25 Hz frekvenciával állít elő 4 MeV-es átlagos energiájú elektronnyaláb-impulzust. Egyetlen impulzus "lövése" is lehetséges. Az elektron-impulzus időtartama 2,6 μ s, amplitúdója kb. 200 mA. Ez 50 Hz esetén 26 μ A átlagos áramerősséget jelent, a többi frekvencián arányosan kisebbet. Ennek a maximális áramerősségnek a LINAC jelenlegi állapotában a töredékét lehetett csak elérni. Így a méréseket 1,9 μ A áramerősség mellett végeztük (25 Hz-en ez volt maximálisan elérhető, ill. 50 Hz-en ennek duplája).

A 4 MeV-es elektronnyaláb 0,9 mm vastag Pt lemezből ütközve fékezési sugárzást kelt, mely deutériumban vagy berilliumban neutronokat hoz létre (γ, n) reakció révén. A fékezési sugárzás végponti energiája 4 MeV, ahol az intenzitás nullára csökken. Minden más anyag neutronkeltési küszöbenergiája 4 MeV-nél nagyobb. A Be 1,67 MeV-es és a D 2,23 MeV-es küszöbenergiája 2,33 ill. 1,77 MeV-es maximális energiájú neutronokat tesz lehetővé, a neutronspektrum legnagyobb intenzitású helye azonban mindkét esetben csak 0,5 MeV körül van, még sokkal nagyobb (15-20 MeV) LINAC energiáknál is^{2,3}. A viszonylag kis interrogáló energia kedvező abból a szempontból, hogy nem kell túl nagy moderátor, ellentétben pl. a 14 MeV-es neutrongenerátorokkal, ahol szobanagyságú moderátor-építmények sem ritkák.

A korábban^{4,5} is alkalmazott 100 g nehézvizet és 170 g-os Be-hengert használtuk foton-neutron-konverterként. A mérés indítása előtt legalább 20 s ideig csak besugároztunk, hogy a késő neutronok intenzitása telítésbe menjen. A telítési érték természetesen függ az átlagos elektronáramtól, tehát a frekvenciától is. Minél kisebb a frekvencia, annál kisebb az elérhető áramerősség, tehát a késő neutronok telítési intenzitása is, és annál hosszabb ideig tart a mérés. A kezdeti 20 s-os besugárzást és az azt követő mérési-besugárzási ciklusokat 25 Hz frekvenciával végeztük.

Az 5. ábra szerinti, intézetünkben kidolgozott mérőberendezést használtuk neutrondetektorokként^{6,7}. A polietilén edény külső átmérője 30 cm, teljes magassága 47 cm. A külső moderátor-henger falvastagsága 2 cm. Ezen belül 12 db He-3 töltésű proporcionális számlálócső foglalt helyet. Az SzNM-28-as típusú, orosz gyártmányú csövek mérete $\varnothing 32 \times 308$ mm, nyomása 4×10^5 Pa (4 atm). A csövek alkotta gyűrű-elrendezésen belüli moderátor-rész három egymásba tolható, 1,5, 2,5 és 2 cm falvastagságú betét-hengerből áll. (Az összesen 6 cm falvastagság közel van az optimálishoz, lásd alább). A belső betétet három egymás tetejére helyezett gyűrű képezi, melyek kivehetőek. Így nagyobb méretű minták is behelyezhetők a belső mérőüregbe, a detektorhatásfok lényeges csökkenése nélkül. A középső gyűrűt kivettük, helyére az U-mintákat tartalmazó ólomtartók, ill. egy vékonyfalú távtartó került az ólom nélküli mérések esetén. Henger alakra hajlított Cd lemez alkalmazását a korábbi tapasztalatok⁴⁻⁷ és az alábbi számítások alapján mellőztük.

Az elektronikus időzítő-vezérlő rendszer blokk-sémája a 6. ábrán látható. A kisméretű, változtatható időskálájú, mikrovezérlővel épült, PC által vezérelhető, külső jellel



5. Ábra. A kísérleti elrendezés.

szinkronizálható, 400 csatornás multiscalerrel az „élő spektrum” adatgyűjtés közben is megjeleníthető.

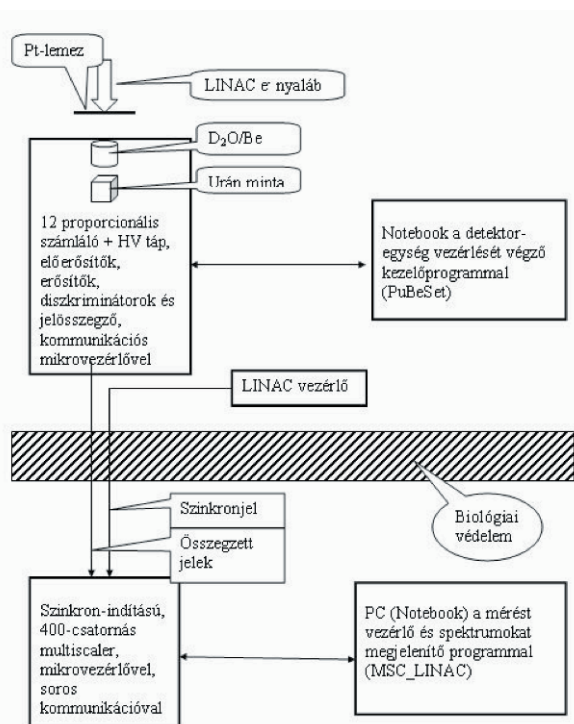
4. Modellszámítások

Az interrogációs kísérleteket megelőzően modellszámításokat végeztünk, hogy útmutatást kapjunk a mérőberendezés ideális összeállítására és méretezésére. A modellezéshez az MCNP nevű szimulációs programot használtuk, amely egy Los Alamosban kifejlesztett, háromdimenziós, Monte Carlo alapú algoritmusra épülő, csatolt neutron-foton-elektron számításokat lehetővé tevő részecsketranszport-program. Alapvető felhasználási területe a reaktorfizika és a sugárvédelem.

A számításoknál számos paramétert rögzítettnek tekintettünk, mivel azok a valós kísérlet során is állandók, vagy csak nehezen változtathatók voltak. Ilyenek például az elektronnyaláb tulajdonságai, a Pt konverter helyzete, a detektorház külső méretei és a He-3-as detektorcsövek paraméterei. A berendezés modelljét 2 részre osztottuk. Külön modelleztük a besugárzó részt, ami az elektronnyalábból, Pt konverterből és nehézvízből áll, és külön a detektor részt, ami tartalmazza a vizsgálandó nukleáris anyagot és a detektort.

A modellezés második felében azt vizsgáltuk, hogyan függ a vizsgálandó mintában végbemenő hasadások száma és a detektálási hatásfok a polietilén moderátor vastagságától, a minta helyzetétől, illetve a mintát körülvevő Cd henger jelenlététől. A szimulációhoz az 5. ábrán látható elrendezésből indultunk ki.

A szimulációt különböző moderátor-vastagságokat beállítva futtattuk. Vizsgáltuk azt is, hogy a mintában végbemenő hasadások száma hogyan függ a nehézvíz-minta távolságtól. A modellezés alapján az alábbi következtetéseket vontuk le:



6. Ábra. Az elektronika blokkvázlata.

A legnagyobb detektálási hatásfok hasadási neutronokra akkor érhető el, ha a mintát a detektor közepére, azaz a mintatartó aljától 20 cm-re helyezzük el. A mintát 5 cm-rel feljebb téve ugyanakkor a detektálási hatásfok alig változik, de ennél nagyobb magasságban drasztikusan csökken.

A mintát közelebb téve a berilliumhoz/nehézvízhez, a hasadások száma növekszik.

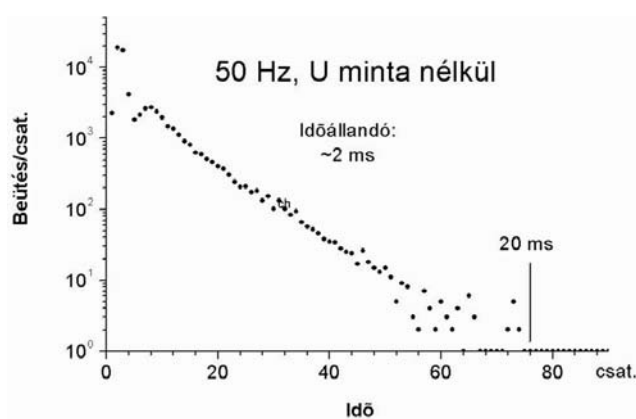
Figyelembe véve a fenti két körülményt, a mintát célszerű a mintatartó aljától kb 25 cm-re elhelyezni.

A moderátor vastagságának növelése kb. 5-6 cm-es falvastagságig növeli a hasadások számát és a detektálási hatásfokot is, de a további méretnövelés a hasadások számára nincs hatással, a detektálási hatásfokot pedig csökkenti. A moderátor vastagságának a minták mérete is határt szab. A Cd henger használata lecsökkenti a hasadások számát és a detektálási hatásfokot.

5. Mérési eredmények a minták tömege (hasadóanyag-tartalma) és az árnyékoló tartó mérete függvényében

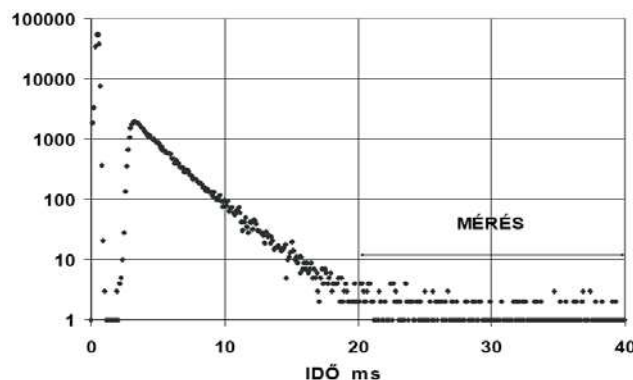
10,49, 5,55 és 2,33 g-os 36%-os dúsítású, továbbá egy 0,53 g-os 90 %-os dúsítású urán-mintát vizsgáltunk ólomtartókban és ólomárnyékolás nélkül. A nagyobbik ólomtartó tömege 2,70 kg, külső átmérője 63 mm, magassága a fedéllel együtt 106 mm, lyukátmérője 36 mm, falvastagsága 14 mm. A kisebbik tartó tömege 0,60 kg, külső átmérője 44 mm, magassága a fedéllel együtt 87 mm, lyukátmérője 36 mm, falvastagsága 4 mm volt.

A 7. ábrán az interrogáló neutronimpulzus Be konverterrel 50 Hz-es frekvenciával U minta nélkül felvett időspektruma látható. Az időspektrumon az egyes időcsatornába eső, 1000 besugárzási-mérési ciklus alatt (vagyis összesen 20 s alatt) gyűjtött beütésszámok vannak feltüntetve. Amint látható, a kezdeti interrogáló neutron-impulzus lefutása igen hosszú, gyakorlatilag exponenciális, időállandója kb. 2 ms. Elektronikusan nem befolyásolható, nehézvíz és Be esetén egyaránt kb. ugyanakkora. Nagyságát a detektor-edény anyaga, méretei és a neutronspektrum szabják meg. Így az 50 Hz-es frekvencia, amely egyébként a legkedvezőbb lenne, nem használható, mert az impulzus hossza 15 – 22 ms, és nem marad idő a késő neutronok mérésére. Ezért a továbbiakban 25 Hz-es ismétlődési frekvenciával járatuk a LINAC-ot. Az impulzusok ekkor 40 ms-onként követik egymást, tehát egy besugárzási-mérési ciklus is annyi ideig tart.



7. Ábra. Az interrogáló 50 Hz-es neutronimpulzus időspektruma Be konverterrel, U minta nélkül, 1000 besugárzási-mérési ciklus után.

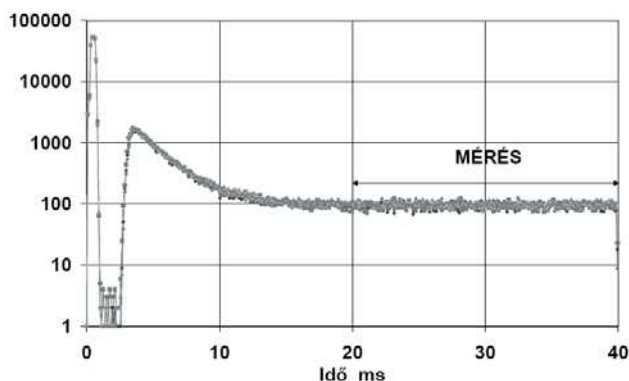
A 8. ábrán U minta nélkül felvett 25 Hz-es időspektrum látható, nehézvízzel. Az impulzus lefutása után, 20-tól 40 ms-ig jelöltük ki a mérési időintervallumot.



8. Ábra. A 25 Hz-es impulzus időspektruma D₂O konverterrel, U minta nélkül, 1000 ciklus után.

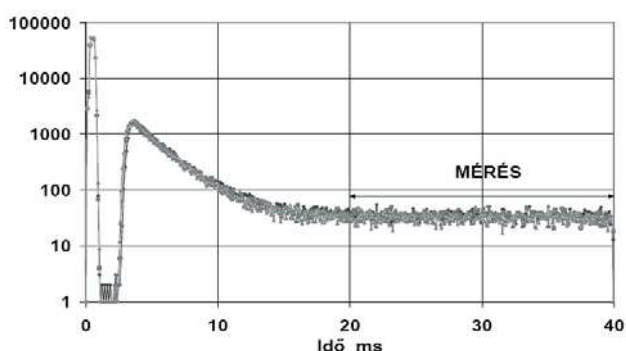
Az ólomtartókba helyezett és ólomárnyékolás nélküli U mintákról nehézvíz konverterrel 25 Hz-es frekvencián felvett időspektrumok a 9–11. ábrákon láthatók. Ezeken az ábrákon is 1000 besugárzási-mérési ciklus alatt begyűjtött beütésszámok vannak feltüntetve. Mivel az interrogáló neutronimpulzus hossza az ábrákon jól látható módon kb. 20 ms, a teljes mérési idő fele használható fel későneutron-mérésre (ennyi az effektív, azaz besugárzásra fordított idő nélküli számlálási idő).

Az egyes árnyékolásoknak megfelelő (az elektronikus változatban különböző színekkel jelölt) időspektrumok az ábrákon látható módon nagyon közel esnek egymáshoz, jelezve, hogy a neutronok számára gyakorlatilag nincs különbség az egyes esetek között. Az 5,55 g-os mintával kapott eredmény a másik háromhoz hasonló.



9. Ábra. 10,5 g-os U minta mérése D_2O konverterrel. 25 Hz, 1000 ciklus.

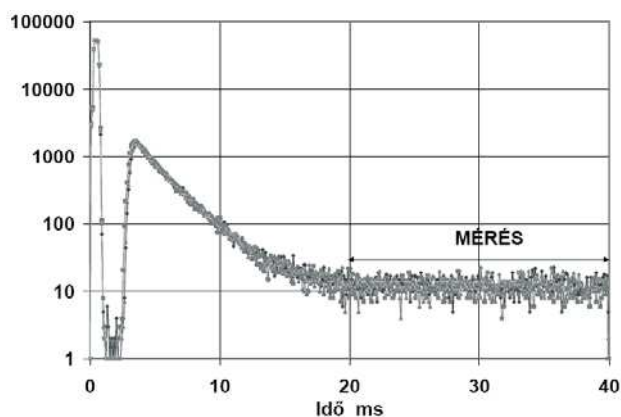
A Be konverterrel kapott időspektrumok a nehézvízzel mért spektrumokhoz teljesen hasonlóak.



10. Ábra. 2,33 g-os U minta mérése D_2O konverterrel. 25 Hz, 1000 ciklus.

2. Táblázat. Ólomtartókban és szabadon mért U mintákból származó késő neutronok beütésszámai, intenzitásai, az ólomtartókban és szabadon mért eredmények arányai az egyes mintákra, nehézvíz konverterre, 1000 ciklusra.

Minta-tömeg, g	U-235 tömeg, g	Ólomtartó	Beütésszám	Eff. beütési gyakoriság, cps	Beütés-arányok 10,5g-os mintára	Árnyékolt/árnyékolatlan arány
10.49	3.20	-	17930	897	1	
(36 %-os dúsítás)		Kicsi	17979	899	1	1.003
		Nagy	19500	975	1	1.088
5.55	1.69	-	12611	630	0,70	
(36 %-os dúsítás)		Kicsi	12086	604	0,67	0.958
		Nagy	13300	665	0,68	1.055
2.33	0.71	-	6836	342	0,38	
(36 %-os dúsítás)		Kicsi	6423	321	0,36	0.940
		Nagy	5819	291	0,30	0.851
0.53	0.40	-	2317	116	0,13	
(90 %-os dúsítás)		Kicsi	2039	102	0,11	0.880
		Nagy	2251	112	0,12	0.972



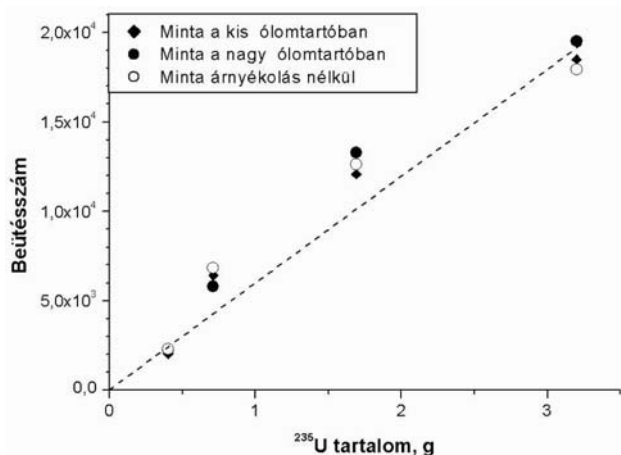
11. Ábra. 0,53 g-os U minta mérése D_2O konverterrel. 25 Hz, 1000 ciklus.

A nehézvíz konverterrel kapott eredmények a 2. táblázatban vannak összefoglalva. A táblázat tartalmazza a mintatömegek mellett az U-235 tartalmat, a késő neutronok beütésszámainak, intenzitásait, a 10,5 g-os mintára vonatkozó beütésszámok arányait, továbbá az ólomtartókban mért beütésszámok arányait az ólomárnyékolás nélküli beütésszámokhoz viszonyítva, 1000 besugárzási-mérési ciklusra. Az intenzitás-adatok az effektív mérési idővel (20 s) való osztással adódnak.

Látható, hogy a tartókban végzett mérések eredményei $\pm 10\%$ -on belül megegyeznek az árnyékolás nélküli eredményekkel. A LINAC-ot minden mérésnél újra kell indítani, az értékek elsősorban emiatt szórnak, a statisztikus hiba csak 1-2%, elhanyagolható.

A 10,49 g-os mintára vonatkozó beütésszám-arányok – a legkisebb minta kivételével – nem pontosan tükrözik az U-235 tömeg-arányokat, melyek értékei rendre 0,529, 0,222 és 0,126.

Az utolsó oszlopban az árnyékoló tartókban végzett mérések eredményei vannak összehasonlítva (elosztva) az árnyékolás nélküli eredményekkel. Az eltérések irányában tendenciát nem vettünk észre.



12. Ábra. Az ólomtartókban és árnyékolás nélkül mért mintákból származó késő neutronok beütésszámai az U-235 tartalom függvényében.

A minták nem egyforma dúsítása miatt az U-235 tartalom függvényében ábrázoltuk az eredményeket (12. ábra). Csak a beütésszámok vannak feltüntetve. A beütésszám nem teljesen lineáris az U-235 tartalom függvényében. Az eltérést nem tekintjük szignifikánsnak, inkább a konverter- és minta-helyzetek, továbbá a LINAC impulzus-amplitúdók korlátozott reprodukálhatóságának tulajdoníthatjuk. A nem teljes termalizálás és a gyors hasadás miatt a módszer az U-238 tartalomra is – bár az U-235-nél 50-60-szor gyengébben – érzékeny⁴. Ez a hatás a 3 kisebb dúsítású mintánál jobban érvényesül, azonban eltörlül a fenti mellett.

Be konverterrel hasonló eredmények születtek, a fentiekben túlmenő következtetések azokból sem vonhatók le.

6. Összefoglalás

A LINAC fékezési sugárzása által nehézvízben és berilliumban létrehozott neutronimpulzusokkal besugárzott U-mintából származó neutronok detektálására az előző években kifejlesztett, 12 db He-3 töltésű proporcionális számlálóval működő neutronmérő berendezésünket alkalmaztuk.

A LINAC impulzusával szinkronizált multiszkéler és időzítő/vezérlő/mérő-rendszert használtunk. Az interrogáló neutronimpulzus 20 ms-os időtartamához optimális LINAC frekvenciát, 25 Hz-et választottuk.

Elméletileg vizsgáltuk a késő neutronok intenzitásának lecsengését egyszeres LINAC impulzus és pulzáló

besugárzás után, az utóbbit részben kísérletileg is igazoltuk.

MCNP szimulációval néhány paramétert határoztunk meg a besugárzás és a neutronmérő geometriai elrendezése, a polietilén moderátor vastagsága, a minta és a konverter elhelyezése függvényében. A számítások alátámasztották az eddigi kialakításokat.

Az U minta ólomárnyékolásának hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy érdemi változás a neutronimpulzus alakjában, amplitudójában, beütésszámában nincs. Az ólomárnyékolásnak, legalábbis a vizsgált 14 mm-es vastagságig, nincs hatása U minták kimutathatóságára a LINAC-nehérvíz ill. LINAC-Be együttes mint fotoneutron-forrás esetében.

A jelenlegi eredmények alapján a kimutatási érzékenység – összesen 1 perces interrogáció és 1,9 μA elektronáram esetén – ~5500 beütés vagy 275 cps 1 g U-235-re. A kimutatási küszöböt 6,8 cps-nek véve (a háttér kétszerese 1000 ciklus esetén), ez ~ 25 mg U-235 tartalomnak felel meg. Ha egy minta interrogációs vizsgálatára összesen 1 percet szánunk, az 20 s-os elő-besugárzásból és utána 40 s-ig tartó besugárzási-mérési ciklusokból áll, melynek fele fordítódik a prompt impulzus lecsengésére, és így 20 s effektív idő marad a késő neutronok mérésére. A ciklusszámot (vizsgálati időt) növelve nincs akadálya az érzékenység további növelésének.

A jelen munka egy laboratóriumi berendezésen végzett vizsgálat eredményeit foglalja össze. A nukleáris anyagok illegális forgalmazását megakadályozó ill. annak elejét vevő intézkedések keretében, pl. határátkelőhelyen felállítandó „aktív sugárkapu” a fenti elven, LINAC alkalmazásával megvalósítható. Tapasztalataink hasznosak lehetnek az ilyen irányú fejlesztésben.

Köszönetnyilvánítás

A LINAC működtetéséért Hargittai Péternek mondunk köszönetet. A munkát az Országos Atomenergia Hivatal támogatta (OAH-ÁNI-ABA-07/07 szerződés).

Hivatkozások

1. Keepin, G., R., et al., *Phys. Rev.* **1957** 107, 1044.
2. Sáfár, J., Lakosi, L., *Appl. Radiat. Isot.* **1994** 45 1057-1059.
3. Facure, A., et al., *Appl. Radiat. Isot.* **2005** 62 69-72.
4. Lakosi, L.; Nguyen, C. T.; Bagi, J. *Nucl. Instr. Meth. B* **2008**, 266, 295–300.
5. Lakosi, L.; Nguyen, C. T. *Nucl. Instr. Meth. B* **2008**, 266, 3295–3001.
6. Bagi, J., Nguyen, C. T.; Lakosi, L., *Nucl. Instr. Meth. B* **2004**, 222, 242–248.
7. Lakosi, L.; Nguyen, C. T.; Bagi, J. *Nucl. Instr. Meth. B* **2006**, 243, 385–391.

Neutron interrogation of shielded uranium by a 4 MeV linac

For preventing spread of nuclear materials (NM), a non-destructive assay (NDA) method (a "portal monitor" as an ultimate goal) has long been needed, which is suitable for revealing smuggled NM at border checkpoints. Even a thin metallic shielding hinders detection of uranium-containing material by direct methods, i. e. by passive γ -ray detection. However, active methods may be promising, by irradiating NM by neutrons („active interrogation”). Neutrons can readily penetrate high-Z shielding material, induce subsequently fission in the NM, and fission neutrons can more effectively be detected than passive gamma rays.

A photoneutron interrogation project has been carried out by applying 4 MeV electron linac of the Institute of Isotopes (Tesla LPR-4, 100 W at maximum) installed at the institute 25 years ago, as a neutron source, to induce fission in high-enriched uranium (HEU) samples, which are shielded. The electron energy has been converted into bremsstrahlung by a platinum foil, whereas interrogating neutrons have been produced in beryllium or heavy water. Delayed neutrons produced in the fissile material have been detected, distinguished from interrogating neutrons by using time discrimination. Electron pulses have been produced with a repetition rate of 25 Hz as an optimum setting, while the pulse duration has been 2.6 μ s. A repetition rate 25 Hz of electron pulses was established to be the optimum setting, selected among from 50, 25, 12.5, or 6.25 Hz. Single shots can also be fired.

Bremsstrahlung was generated on a 20 by 30 mm size platinum converter positioned at 3 cm distance from the exit window of the linac. The diameter of the electron beam was about 2 cm at converter distance. The energy distribution of the electrons is about 0.67 MeV FWHM at 4 MeV. Energy stability is about 4 %.

Neutron production is due to (e,γ) and (γ,n) double conversion. Both beryllium and heavy water was tried as photoneutron converter. Their (γ,n) reaction thresholds are 1.67 and 2.23 MeV, respectively. The neutron energy available from the ${}^9\text{Be}(\gamma,n){}^8\text{Be}$ and $\text{D}(\gamma,n)\text{H}$ reaction is up to 2.33 and 1.77 MeV, respectively, at 4 MeV electron energy. However, the yields abruptly vanish above around 0.9 MeV neutron energy, whereas maximum intensity of the spectrum of evaporated neutrons is at about 0.5 MeV, even at much higher (15-50 MeV) linac energies.

Heavy water or beryllium photoneutron converters of a mass of 100 and 170 g, respectively, were applied at the top of the collar.

The neutron collar consisted of concentric polyethylene cylinders of an outer size of 300 mm diameter and 470 mm total length. The innermost ring (of 20mm wall thickness) forms a measurement cavity for the material to be assayed. In between the outermost and inner cylinders, 12 proportional counters (Type SNM-28) of diam. 32 by 308 mm length each, filled with ${}^3\text{He}$ gas to a pressure of 4×10^5 Pa (4 at) served as neutron detectors. Cd foil was not used.

The signal processing electronics consisted of a 400 channel analyzer in multiscaler mode of operation as a time analyzer. The multiscaler receives commands from a PC through a micro-controller. Triggering the analyzer was synchronized with the linac control command pulse. Dwell time was variable from 25.6 μ s/channel to 65.5 ms/channel. The whole time spectrum thus may

cover a period extending from the fastest 13 ms to the slowest range of about 1.6 s. A channel width of 102.4 μ s was selected for the present measurements.

An irradiation-measurement cycle at 25 Hz lasts for 40 ms. So, 1000 cycles lasted for 40 s. Time spectra acquired at 25 Hz show that the pulse length of prompt (interrogating and fission) neutrons cover a half of the 40 ms interval between two pulses. Exponential decay with a time constant of about 2 ms can be observed, with a total pulse length of 20 ms. Thus, the effective time remaining for delayed neutron measurement is about 20 ms. Half of the time interval 40 ms between pulses could only be exploited, i. e. 20 ms effective time was available for counting at 25 Hz frequency. It was practically the same by using the beryllium converter.

Time spectra of uranium samples of 10.5, 5.5, and 2.3 g mass of 36 % enrichment, as well as of a 0.53 g sample of 90 % enrichment were acquired. All the spectra were taken by the D_2O and beryllium converters, during 1000 irradiation-measurement cycles. The mean electron current was uniformly 1.9 μ A at 25 Hz. In order to reach a sufficient degree of saturation, 20 s irradiations were uniformly carried out before starting cyclic delayed neutron measurements. The samples were interrogated both unshielded and shielded, being inserted in two lead containers of outer diameters 63 and 44 mm by heights 106 and 87 mm, respectively. Container masses were 2.70 and 0.60 kg, with wall thicknesses of 14 and 4 mm, respectively. There are no significant differences between the spectra of the samples being shielded or not, so the actual interrogation of an unknown material can well be performed with the material left in their holders (up to 14 mm lead shielding at least).

The number of counts was summed up in the time interval for counting delayed neutrons, i. e. from channel number 200 to 400, corresponding to an effective measurement time of 20 s during 1000 cycles. The results agree to within $\pm 10\%$, with no significant deviations. Total interrogation time corresponds to 1 min, including an additional 20 s initial irradiation and 40 s counting time, of which 20 s is effective. Results for the two converters are very similar.

Assuming a detection limit of 6.8 count/s (cps) corresponding to twice the background level at 1000 cycles, this means 136 counts during the effective measurement time (20 s). Taking into account a sensitivity of about 5500 counts/g ${}^{235}\text{U}$ content, this corresponds to a lower detection limit of about 25 mg ${}^{235}\text{U}$ at a mean electron current intensity of 1.9 μ A in a 1 min total interrogation time (1000 cycles). By increasing the electron current or interrogation time (number of cycles), the response can be enhanced.

Delayed neutron signal is practically linearly related to ${}^{235}\text{U}$ content.

No influence of a shielding container was observed (up to 14 mm lead thickness at least).

Summing up, an efficient laboratory method and equipment has been developed for quantitative assay of unknown U-containing material, which is suitable for interrogation measurement without opening the holder of the material. Experience gathered and results may form a basic knowledge for designing a larger system of a so-called active portal monitor.

Sugárkémiai szennyvízkezelés gyakorlata és lehetőségei

PÁLFI Tamás, FÖLDVÁRY Csilla, TAKÁCS Erzsébet* és WOJNÁROVITS László

MTA Izotópkutató Intézet Sugárhatáskémiai Osztálya, 1525 Budapest, Pf. 77

Bevezetés

A természetben található élővizek, talajvizek fokozatos elszennyeződése, az egyre nagyobb méretű ipari és mezőgazdasági termelés sajnálatos következménye. Az emberi tevékenység következtében egyre újabb olyan szennyező anyagok jutnak ki környezetünkbe, melyek lebomlása lassú, ártalmatlanításuk hagyományos módszerekkel esetleg nehézkes, vagy nem megoldható. Tipikusan ilyen szennyező anyagok a szénfeldolgozó üzemek szennyvizében található aromás vegyületek, a fenolok, színezékek, vagy egyes növényvédő szerek. Ezek elpusztítják azokat a mikroorganizmusokat, amelyek lebontásukban szerepet játszhatnak. Több hagyományos szennyvíztisztítási eljárásnál a szennyező vegyületeket egyszerűen egyik közegből a másikba viszik át. Ilyen például az adszorpciós eljárás, vagy a levegőztetési eljárás. A vízszennyeződés csökkentéséhez, vagy az elszennyeződés folyamatának megfordításához új technológiákra, a különféle eljárások kombinálására van szükség. Az utóbbi két évtizedben egy sor új eljárás kifejlesztése kezdődött el, melyeket összefoglalóan nagyhatékonyságú oxidatív eljárásoknak (angolul: advanced oxidation processes) neveznek. Közös jellemzőjük, hogy a szerves vegyületek lebontásához rendkívül reaktív vegyületeket/köztitermékeket alkalmaznak, olyanokat, mint O_3 , H_2O_2 , $\cdot OH$, $H\cdot$, $HO_2\cdot$. Az eljárások általában szobahőmérsékletű reakciókon alapulnak, alkalmazásukkal a szerves szennyezők akár széndioxidig, vízig és ásványi sókig bonthatók le.

Nagyhatékonyságú oxidatív eljárások

Szerves szennyezők \longrightarrow CO_2 , H_2O , ásványi sók (1)

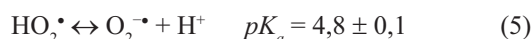
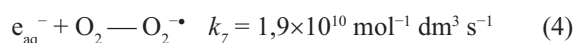
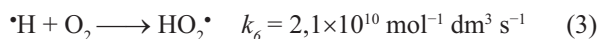
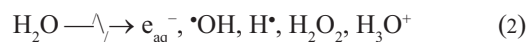
Ennek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárás családnak a tagja az ionizáló sugárzásos kezelés is, melyet ipari méretekben gyakran egyéb eljárásokkal, például az ózonos kezeléssel együtt alkalmaznak.¹⁻⁴

A víz sugárkémiai átalakulása

Bár a szennyvíz gyakran nagymennyiségű szennyezőt tartalmaz, sugárkémiai szempontból mégis híg vizes oldatnak tekinthető, melynél a sugárzás energiáját gyakorlatilag 100%-nak vehető mértékben a vízmolekulák veszik át, a víz bomlásából keletkező köztitermékek pedig, szintén közel teljes mértékben, a vízben oldott anyagokkal reagálva tűnnek el az oldatból.¹ Ezt rendkívül fontos megemlítenünk, hiszen ezáltal a sugárzás hatása mintegy felnagyítódik, tehát viszonylag kis dózissal besugárzással nagy hatás érhető el. A másik fontos tényező, hogy nagyon gyakran az erősen toxikus molekulák kis átalakítással kevésbé toxikus vegyületekké alakíthatók át, melyek biológiai kezeléssel

könnyen lebonthatók. Példaként említjük meg a halogénezett szénhidrogének redukzív dehalogénezését, vagy a fenolok átalakítását kinonokká. A technológiai alkalmazásokban gyakran csak a bomlás első lépéseinek nagyhatékonyságú oxidatív eljárásokkal történő iniciálására kerül sor, a mérgező vegyületeket olyan vegyületekké igyekeznek átalakítani, amelyek már a hagyományos módszerekkel is könnyen lebonthatók.

A víz sugárbomlása során rendkívül reakcióképes redukáló (hidratált elektron (e_{aq}^-) és hidrogénatom ($H\cdot$)), illetve oxidáló tulajdonságú (hidroxilgyökök ($\cdot OH$)) köztitermékek keletkeznek. A sugárkémiaiában a mennyiségi viszonyok jellemzésére a G értéket használják, melyen az 1 Joule energiaelnyelés hatására képződő, vagy eltűnő anyagmennyiséget értik. Az említett köztitermékek hozamai: $G(e_{aq}^-) = 0,28 \mu mol J^{-1}$, $G(H\cdot) = 0,062 \mu mol J^{-1}$, $G(\cdot OH) = 0,28 \mu mol J^{-1}$. Vizes közegben a végbemenő kémiai változásokat ezen köztitermékek reakciói indukálják.^{1,2}



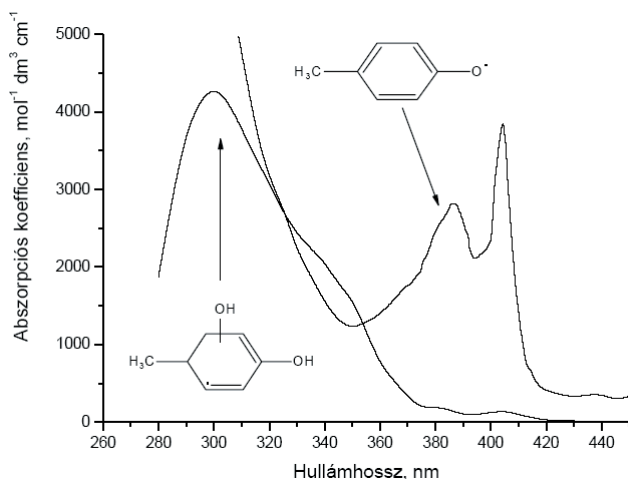
Amennyiben az oldatban oldott oxigén található, versengés van a $H\cdot$ atomok és a hidratált elektronok az elroncsolandó anyagokkal és az oxigénnel bekövetkező reakciói között. Az oxigénnel végbemenő reakcióban keletkező perhidroxilgyök/szuperoxid anion páros $pK_a = 4,8 \pm 0,1$ értékkel kölcsönösen egymásba alakulhat át. Bár gyökökről van szó, a páros reaktivitása meglehetősen kicsi. Gyök addíciós reakcióba ritkán lépnek. Jellemző inkább az elektron-átviteli reakció.

Fenol típusú vegyületek sugárkémiai bomlása

A fenol típusú vegyületek nagy sebességgel együtthatóval reagálnak $\cdot OH$ -gyökökkel ($k \approx 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$): az egymáshoz diffundált részecskék reakciójának valószínűsége 1. A hidroxilgyökök reakciókészsége a fenolos H atommal kicsi és így a közvetlen fenoxil gyök keletkezés nem valószínű. A gyök a gyűrűre ül rá miközben ciklohexadienil típusú gyök keletkezik. A ciklohexadienil típusú gyök és az annak átalakulásával keletkező fenoxil típusú gyök impulzusradiolízis módszerrel megállapított fényelnyelési színekeit a p -krezol példáján mutatjuk be az 1. ábrán.^{5,6}

* Főszerző. Tel.: 1 392 2612; fax: 1 392 2548; e-mail: takacs@iki.kfki.hu

A ciklohexadienil típusú gyökök jellegzetes fényelnyelési sávval rendelkeznek az UV tartományban, a fényelnyelés maximumai 310 és 340 nm táján találhatók. A gyökök egymásközi dimerizációs, illetve diszproporciós reakcióban vehetnek részt. Ezek a reakciók oldott oxigéntől mentes, semleges pH-jú közegben, és viszonylag nagy gyökkoncentráció esetén jellemzőek. A ciklohexadienil típusú gyök sav, illetve lúg katalizált reakcióban, víz molekula eliminációjával alakul át fenoxil gyökké. Az egyszerűbb, mono- és diszubsztituált fenoxil gyökök 400 nm körül 3-4 átfedő sáv eredőjének megfelelő intenzív elnyelést mutatnak.



1. Ábra. *p*-Krezol és hidroxilgyök reakciójában keletkező köztitermek fényelnyelési színeképei.^{5,6}

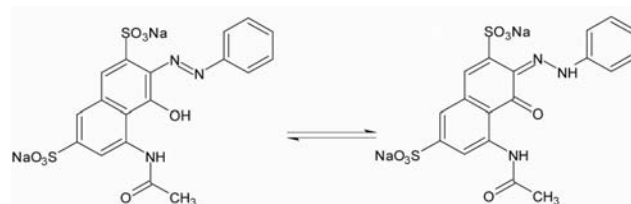
Amennyiben a rendszerben oldott oxigén van jelen, az O_2 nagy sebességgel reagál a köztitermek ciklohexadienil típusú gyökkel alkil peroxigyököket képezve. A peroxilgyökök nagyszámú, szerteágazó reakcióban vehetnek részt, mint például átalakulás kinon típusú vegyületekké, illetve a gyűrű felnyílása. Végül is a nehezen megbontható aromás gyűrű átalakul, ennek során további reakciókra könnyen képes vegyületek jönnek létre.⁷

Avíz bomlásából származó hidrogénatomok szintén reagálnak az aromás gyűrűvel, de reakciósebességi együtthatójuk 2-3 nagyságrenddel kisebb a hidroxilgyökökéénél. A hidratált elektronok az aromás gyűrűre csak akkor ülnek rá, ha ahhoz erősen elektronszívó csoportok kapcsolódnak. Mint már említettük oldott oxigént tartalmazó vízben H^\bullet atomok és a hidratált elektronok $HO_2^\bullet/O_2^{\cdot-}$ párossá alakulnak át. A perhidroxilgyök és a szuperoxid anion reakcióképessége aromás vegyületekkel meglehetősen kicsi, egymásközi reakcióikban azonban hidrogénperoxid keletkezik, amely a hidroxilgyökök által már megkezdett átalakítások folytatásában jelentős szerepet játszhat.

Azoszínezékek lebontása

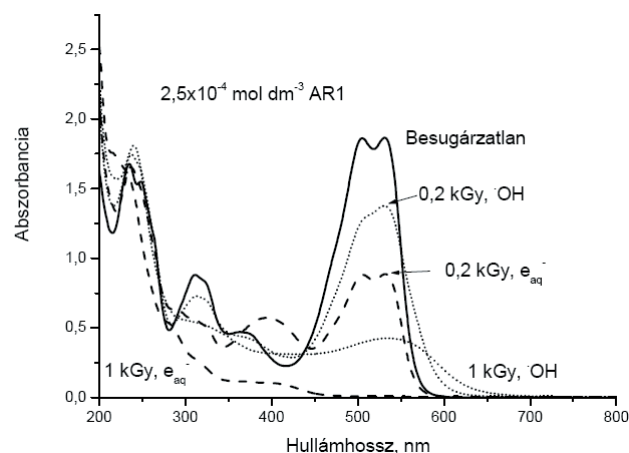
A textiliparban nagyon elterjedt azoszínezékek nem fakulnak ki a napfény látható/UV sugárzása hatására, ellenállóak az agresszív mosószerekkel és a mikrobák támadásával szemben. Ezek a jó tulajdonságok ugyanakkor hátrányként jelentkeznek akkor, amikor lebontásukról, a színezéket tartalmazó szennyvíz tisztításáról van szó. Természetes

körülmények között lebontásuk rendkívül lassú, bomlásuk során toxikus aromás amin vegyületek keletkeznek.³ Az egyik legegyszerűbb azoszínezék, az Acid Red 1 (AR1) szerkezeti képletét a 2. ábrán mutatjuk be.⁸



2. Ábra. Az Acid Red 1 szerkezeti képlete, azo-hidrazon átalakulás.

A víz sugárzással indukált bomlásából származó mindhárom reaktív köztitermek nagy, a diffúzió által korlátozott sebességgel reagál festékmolekulákkal. e_{aq}^- és H^\bullet az azokötésre támad, és közvetlenül elszíntelenedést okoz. A hatékonyság közel 100%-os, azaz egy hidratált elektron, vagy hidrogénatom hatására közelítően egy molekula színt okozó, összefüggő konjugált elektronrendszerének megbontására kerül sor. A e_{aq}^- és H^\bullet reakciókészsége a festékek elsődleges átalakításából származó termékekkel kisebb, mint a kiinduló molekuláké. Ennek megfelelően az elszíntelenedés dóziszfüggése lineáris.^{3,9,10}



3. Ábra. $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ besugárzatlan és 0,2, illetve 1 kGy dózissal, oxigén kizárásával besugárzott oldatokban felvett fényelnyelési színeképek. Adalékokkal az oldatösszetételt úgy állítottuk be, hogy a reagáló partner a hidratált elektron, illetve a hidroxilgyök legyen.

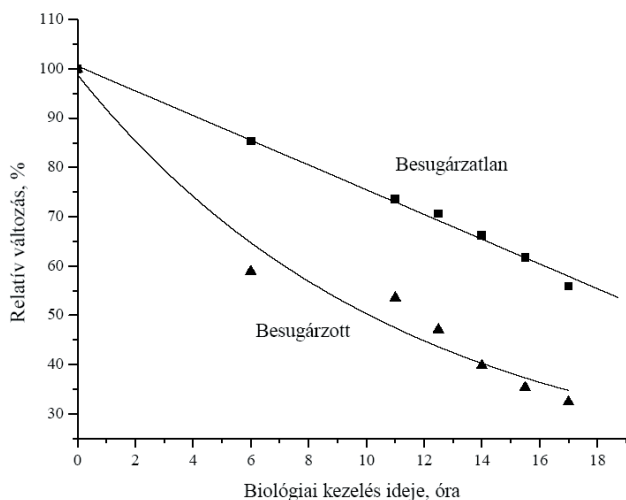
Alapvetően eltérő a helyzet a $\bullet OH$ -gyökök reakcióikor. A hidroxilgyökök a gyűrűre támadnak és a fenol vegyületek kapcsán már említett ciklohexadienil típusú gyökök keletkeznek, mely gyökök az említett tipikus reakciókban vesznek részt. A diszproporciós reakcióban egy részlegesen telített gyűrűjű molekula, valamint egy helyreállított aromás rendszerű molekula keletkezik. Az utóbbi molekula azonban egy a hidroxilgyökből származó OH-csoportot is tartalmaz. Ennek megfelelően fényelnyelési színeképe a hosszabb hullámhosszak felé tolódik el. A hidroxilgyökök nagy sebességi együtthatójú reakciókban reagálnak mind a kiinduló színezékmolekulákkal, mind a belőlük képzett termékekkel. A gyökök által okozott elszíntelenedés hatékonysága mindössze 30-50%-os. A dóziszfüggés exponenciális lefutást mutat.^{3,9,10}

A 3. ábrában az AR1 színezék nem-besugárzott oldatban, illetve levegőmentesített, 0,2, vagy 1 kGy elnyelt dózissal

besugárzott oldataiban felvett fényelnyelési spektrumait mutatjuk be. A körülményeket, a sugárkémia gyakorlatának megfelelően úgy alakítottuk, hogy az ARL-el reagáló partner a hidratált elektron (N_2 -vel telített, 1 mol dm^{-3} *tert*-butanol tartalmazó oldat), illetve a hidroxilgyök (N_2O -val telített oldat) legyen.¹¹⁻¹³ Az ábra is mutatja a korábban már említett megállapítást, hogy a hidratált elektronok (és a hidrogénatomok reakciói) besugárzás során a színezéket tartalmazó oldat gyors elszíntelenedését okozzák. A gyakorlatban azonban oxigén a besugárzásakor mindig jelen van, sőt a technológiai alkalmazás során olyan körülményeket igyekeznek megvalósítani, hogy a besugárzás során az oldat intenzíven érintkezzen a levegő oxigénjével. Ilyen körülmények között e_{aq}^- és H^\bullet a (2) és (3) reakciókban HO_2^\bullet/O_2^\bullet párossá alakul át. A páros gyakorlatilag a színezék molekulákkal sem reagál. Ugyanakkor festékek lebontásában a kisebb stabilitású átmeneti termékek, például kinonok reakcióiban feltételezhetően jelentős szerepet játszanak. Az oxigén jelenléte azért fontos, mert a besugárzás célja nem egyszerűen a szennyvíz elszíntelenítése (tehát a színt adó összefüggő elektronkonjugált rendszer megbontása), hanem olyan kémiai átalakulások előidézése (pl. az aromás gyűrűk megbontása) melyek hatására a sugárkezelést követő biológiai lebontás ideje jelentősen lerövidül. A lebontás oxidatív lebontás, melynek során fokozatosan egyre nagyobb O/C aránnyal rendelkező termékek keletkeznek.

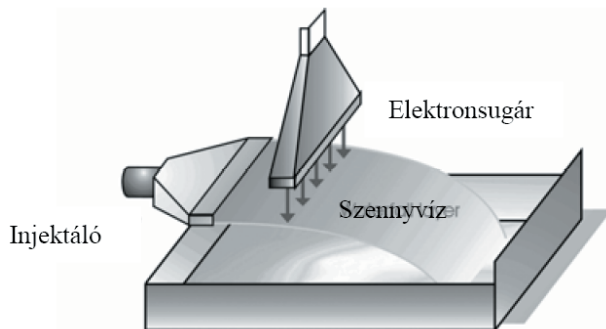
Ipari alkalmazások

Aromás vegyületek viszonylag nagy koncentrációban több iparág szennyvízeiben megtalálhatók. Így a gumigyárak szennyvíze gyakran különféle izobutil-naftalin szulfonát izomerekkel szennyezett, melyeket emulgeáló szerként alkalmaznak. 1×10^{-3} mol dm^{-3} koncentrációban teljes lebontásuk kb. 300 kGy elnyelt dózist igényel. Ilyen, 2000 m^3 /nap kapacitású tisztítómű működik Voronyezs gumigyárában (Orosz Federáció). Mivel az eredetileg biológiai úton nem lebontható molekula a besugárzás során könnyebben lebontható naftalin szulfonáttá, alkil naftalinná és naftalinná alakul át, a tényleges dózisirány csupán töredéke az említettnek.⁷



4. Ábra. Biológiai szennyvízkezelés hatékonyságának változása 2 kGy elnyelt dózis hatására.¹⁴

A színezékek gyors lebontása területén folytatott intenzív kutatások a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség támogatásával Dél-Koreában először egy 1000 m^3 /nap kapacitású kísérleti üzemi (1998), majd egy 10000 m^3 /nap nagyüzemi (2006) sugárzásos szennyvíztisztító üzem létrehozásához vezettek.⁷ A 4. ábrán a dél-koreai telepen, ipari körülmények között végzett kísérletek eredményeit mutatjuk be.⁷ Az intenzív keveredést az 5. ábrán sematikus bemutatott rendszer segítségével valósítják meg.



5. Ábra. Kifolyós rendszerű sugárkezelés sematikus ábrázolása.

A sugárzásos szennyvízkezelés több, félüzemi-, illetve üzemi méretben megvalósított alkalmazása bizonyította az eljárás hatékonyságát és gazdaságosságát is. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, köztük az ionizáló sugárzást alkalmazó eljárások is a jövő meghatározó ipari szennyvíztisztítási lépésévé válnak. Nagy az igény a gyógyszergyári, erősen toxikus, biológiai úton nehezen lebontható gyógyszerekkel és gyógyszer intermedierekkel szennyezett vizek, valamint a petrokémiai iparból származó szennyvizek ártalmatlanítására. Hazai és nemzetközi kutatások is erre mozdulnak el.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA támogatását (K60096).

Hivatkozások

1. Woods, R. J., Pikaev, A. K., *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing*. Wiley & Sons: New York, 1994
2. Wojnárovits L., *Sugárkémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.
3. Wojnárovits, L.; Takács, E., *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, 77, 225-274.
4. Emmi S. S., Takács, E., 2008, *In Radiation Chemistry, From Basics to Applications in Material and Life Sciences*, Spothem-Maurizot, M. Mostafavi, M., Douki, T., Belloni J.; EDP Sciences: Paris, pp. 87-95.
5. Wojnárovits L.; Kovács, A.; Földiák, G. *Radiat. Phys. Chem.* **1997**, 50, 377-379.
6. Wojnárovits, L.; Földiák, G.; D'Angelantonio, M.; Emmi S.S. *Res. Chem. Intermed.* **2002**, 28, 373-386.
7. Haji-Saeid, M., *Radiation Processing: Environmental Applications*, International Atomic Energy Agency: Vienna. 2007
8. Földváry, M. Cs.; Wónárovits, L. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, 76, 1275-1279.
9. Takács, E.; Wojnárovits, L.; Pálfi, T. *Nukleonika* **2007**, 59, 69-75.

10. Wojnárovits, L.; Pálfi, T.; Takács, E. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 1497-1501.
11. Pálfi, T.; Takács, E.; Wojnárovits, L. *Water Res.* **2007**, *41*, 25333-2540.
12. Wojnárovits L.; Pálfi T.; Takács E. *Res. Chem. Intermed.* **2005**, *31*, 679-69.
13. Wojnárovits, L.; Pálfi T.; Takács E.; Emmi S.S. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *74*, 239-246.
14. Han, B.; Magánközlés. (Bumsoo Han, EB-TECH CO., LTD. Republic of Korea, E-mail: bshan@eb-tech.com)

Wastewater treatment by irradiation: practical applications and challenges

Recently intensive research is conducted in many advanced laboratories for establishing new technologies for destruction of harmful, non-biodegradable organic molecules, one of these

prospective technologies is the irradiation treatment. The paper shows the chemical background of these technologies on the example of degradation of simple aromatic molecules and azo dyes during irradiation of their aqueous solutions.

Szén-13 és szén-14 izotópokkal jelzett, optikailag aktív aminosavak szintézise

KOLTAI Ernő*, SIMON János, ALEXIN András és FAIGLNÉ BIRKÁS Erzsébet

Izotóp Intézet Kft. Szintézis üzletág, Konkoly-Thege Miklós út, 29-33, 1121 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A modern szerves kémia egyik legizgalmasabb területe az optikailag aktív vegyületek szintézise, ezen belül is az aszimmetrikus szintézisek. Külön fejezetet érdemel az optikailag aktív aminosavak szintézise, még akkor is, ha a legtöbb természetes aminosav legolcsóbb előállításai módszere fehérjék hidrolízis-termékeinek feldolgozása, hiszen a *D* konfigurációjú és a nem-természetes aminosavakhoz csak szintézissel juthatunk el. A téma sok kutató érdeklődését felkeltette, hiszen 1989-ben már Robert M. Williams¹ egy könyvben foglalta össze az addigi eredményeket. A sors fintora, hogy közvetlenül Williams könyvének megjelenése után publikálta W. Oppolzer azt a módszert,² amely azóta a legalkalmasabbnak bizonyult optikailag aktív aminosavak előállítására, és gyakorlatilag teljesen kiszorította az egyéb módszereket. Izotópokkal jelzett, optikailag aktív aminosavakat ma már szinte kizárólag ezzel a módszerrel állítanak elő.

2. Optikailag aktív, jelzett aminosavak előállításának lehetőségei

Optikailag aktív, jelzett aminosavak előállítására négy lehetőség kínálkozik:

a) fehérje-hidrolizátumok szétválasztása. Ez jelzett aminosavak előállítására is alkalmas, ha ¹³C-, illetve ¹⁴C-izotópot tartalmazó szén-dioxid atmoszférában tenyésztett algatenyészetek hidrolizátumát használják. Ezzel a módszerrel azonban csak „ipari” méretekben érdemes foglalkozni, hiszen „célzott” aminosavak előállítása így nem gazdaságos.

b) racém aminosavak előállítása szintézissel, majd ezek resolválása. Ez a módszer mindig versenytársa az aszimmetrikus szintéziseknek és mérlegelni kell az előnyeit és hátrányait, de a resolválás kis mennyiségek esetén gyakran problematikus, és mivel ilyenkor az anyag jó esetben is feleződik, a termelések általában elmaradnak az aszimmetrikus szintéziseké mögött.

c) természetes, már kiralitáscentrummal rendelkező, nem jelzett aminosavak tovább építése, és közben a jelzett atom bevitel. Pl. ornitin átalakítása argininné,³ homocisztein metilezése metioninná, vagy szerin átalakítása aszparaginsavvá.⁴ Ezeknek a szintéziseknek hátránya, hogy a jelzett atom gyakran metabolikusan instabil helyre épül be, viszont a jelzés egyszerűsége feltétlenül mellettük szól.

d) aszimmetrikus szintézisek. Ez feltétlenül a leg-elegánsabb módszer, és ma már szinte minden aminosavra kidolgoztak

ilyen módszert, bár ezek közül néhány meglehetősen bonyolult.

2.1. Aszimmetrikus szintézisek királis irányító-csoporttal

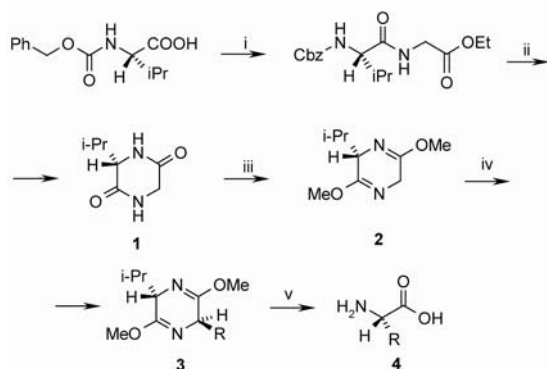
Aszimmetrikus reakciók akkor mennek végbe, amikor az átalakítandó molekula már tartalmaz egy királis centrumot, és ez a csoport hatással van a reakció során kialakuló új, kiralitáscentrum konfigurációjára. Ha a molekula nem tartalmaz ilyen csoportot, és az aminosavaknál (kivéve a threonint) ez a helyzet, akkor egy királis irányító csoportot kell a molekulához csatolni. A királis irányító csoportnak sokféle igényt kell kielégítenie: erős irányító hatással kell rendelkeznie, kapcsolását és eltávolítását könnyen, jó termeléssel lehessen elvégezni, legyen lehetőleg olcsó és regenerálható. Ezek után nem lehet csodálni, hogy igen sokféle csoportot próbáltak ki, több-kevesebb sikerrel.¹ Az aminosavak szintézisének két ilyen reagens vált be: a valin (Schöllkopf módszer) és a kámforszultám (Oppolzer-reagens).

Az aszimmetrikus aminosavsintézisek különös fontossággal bírnak izotóppal (elsősorban ¹⁵N-, ¹³C- és ¹⁴C-izotóppal) jelzett anyagok előállításánál. Ezen a területen az a gazdasági hátrány sem játszik szerepet, hogy a királis reagensek ára elég magas, mert a jelzett anyagok ára ezt többszörösen felülmúlja. Mindezen előnyök ellenére e témakörben megjelent publikációk száma elég kicsi, ezek is szinte kizárólag a stabil izotópokkal végzett szintéziseket tárgyalják. Ennek oka az lehet, hogy az ily módon előállított, jelzett aminosavak alapanyagok, kereskedelmi cikkek, többnyire eladási céllal készülnek, ezért előállításaik know-how-ját az ilyen szintéziseket végző laboratóriumok nem szívesen adják ki. A ¹⁴C-izotóppal jelzett aminosavsintézisek különben azért is ritkák, mert a nagyhatású peptidgyógyszerek vizsgálatához a ¹⁴C-izotóppal elérhető aktivitások nem elegendőek az elérhető viszonylag alacsony fajlagos aktivitás miatt.

2.1.1. A Schöllkopf módszer⁵

A Schöllkopf módszer (1. ábra) azon alapul, hogy glicinből és valinból egy ciklopeptidet készítenek (1), ezt enolizálják (2), majd butil-lítiummal metallálják és a megfelelő alkil-halogeniddal (főként joddal) alkilezik (3), végül a ciklopeptid hidrolízisével kapják a kívánt aminosavat (4). Ezt a módszert jelzett aminosavak előállításánál ritkán alkalmazzák, mert az Oppolzer módszerek teljesen kiszorították.

* Tel.: +36 13910849, Fax: +36 1 3959247, e-mail: synthesis@izotop.hu



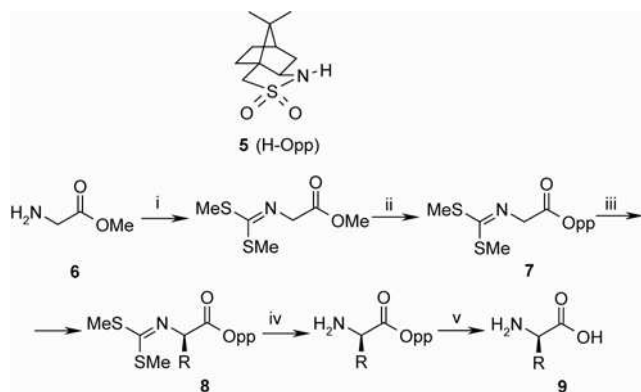
1. Ábra. Optikailag aktív aminosavak szintézise Schöllkopf módszerével
i = 2-(1H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametil-urónium-tetrafluoroboramid (TBTU); ii = H_2 /Pd, ciklizálás; iii = $Me_3O^+BF_4^-$; iv = BuLi, RI; v = hidrolízis.

2.1.2. Az Oppolzer módszer²

Oppolzer módszerei a kámforszultámat (Oppolzer-reagens, **5**) használják királis védőcsoportként. Ennek előnye, hogy mindkét antipódja kapható (igaz, meglehetősen borsos áron, viszont a nem túlságosan drága kámforszulfonsavból egy négylépéses szintézissel laboratóriumban is elő-állítható), valamint a szintézis végén elég jól regenerálható.

A módszernek két változata ismert: a régebbinél az Oppolzer-reagenst (**5**) egy megfelelően védett (az $-NH_2$ csoportnak mindkét hidrogénjét helyettesíteniük kell) glicinhez (**7**) kapcsolják, majd ezt a reagenst szubsztituálják a megfelelő oldalláncsal.⁶ (2. ábra). A módszer akkor előnyös, ha a jelzett szénatomot az oldallánc tartalmazza, mert a megfelelően védett intermediert (**7**) elég hosszadalmas szintézissel lehet csak előállítani. Ezzel a módszerrel állítottunk elő *L*- és *D*-[3- ^{14}C] fenilalanint.⁷

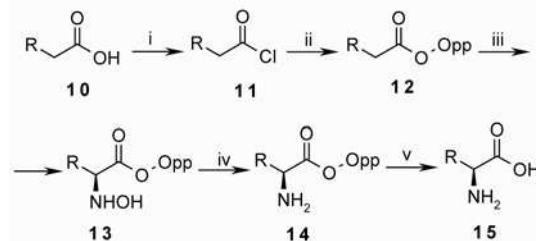
A másik módszer esetén az előállítani kívánt aminosavnak megfelelő karbonsavat kapcsolják az Oppolzer-reagenshez, majd ezt aminálják.⁸ Ez a módszer egy speciális reagens (1-klór-1-nitrozo-ciklohexán) használatát⁹ követeli meg. Ezzel hidroxiamináljuk, majd a hidrox-aminosavat redukálva, és a védőcsoportokat eltávolítva kapjuk az aminosavat (3. ábra). Ez a módszer elsősorban gerincben jelzett aminosavak előállítására alkalmas. Az 1-klór-1-nitrozo-ciklohexánt in situ kell előállítani.



2. Ábra. Optikailag aktív aminosavak szintézise Oppolzer glicines módszerével.⁸

i = CS_2 , NaOH, MeI, majd NaOH, MeI, CH_2Cl_2 , 25 °C; ii = **5**, trimetil-alumínium, THF; iii = BuLi, TMEDA, THF, azután RI; iv = 0,5 n HCl; v = 1n LiOH, végül ioncserélő.

Laboratóriumunkban ezzel a módszerrel készítettünk *L*-[1- ^{14}C]valint 60%-os termeléssel ([1- ^{14}C]izovalériánsavra számolva).



3. Ábra. Optikailag aktív aminosavak szintézise Oppolzer karbonsavas módszerével.

i = ftaloil-diklorid; ii = NaH, HOpp; iii = $NaN(SiMe_3)_2$, 1-nitrozo-1-klór-ciklohexán, THF, -78 °C; iv = Zn, 1n HCl, ecetsav, 0 °C, 48 óra; v = 1n LiOH, 0 °C, 2 óra.

Jelzéstechnikai szempontból a Schöllkopf és a glicines Oppolzer módszer elsősorban az oldalláncban jelzett aminosavak, míg a karbonsavas Oppolzer módszer a gerincben jelzett aminosavak jelzésére alkalmas. Természetesen a két előbbi módszer is alkalmas a gerincjelzésre, de a megfelelő jelzett prekursorok (**2**, ill. **7**) előállítása elég körülményes, és a hozam is elég alacsony.

2.1.3. A Schöllkopf és az Oppolzer módszerekkel elő-állított termékek optikai tisztaságának összehasonlítása

A Schöllkopf és a glicines Oppolzer módszer összehasonlítását Lankiewicz és munkatársai¹⁰ végezték el, és azt találták, hogy a két módszer termelése nagyjából azonos volt, így ^{13}C -izotóppal jelzett glicinből 32%, ill. 34%-os termeléssel állítottak elő jelzett leucint. A két módszer közötti alapvető különbség, hogy míg a Schöllkopf módszer esetén a termék ee-értéke 97-98 % volt, addig az Oppolzer módszer esetén 99,5% feletti ee-értékeket kaptak. Ez a különbség nem az alkilezési reakció sztereoselektivitásából ered, az mindkét esetben nagyjából azonos. A Schöllkopf módszer esetén az alkilezett termék (**3**) olaj, addig az Oppolzer-termék (**8**) kristályos, és az ee-érték ennek átkristályosításával emelhető.

Ezekkel a módszerekkel az alábbi L-aminosavakat (illetve ezeknek védett származékait) állították elő: leucin,¹⁰ alanin,¹⁰ fenilalanin,^{10,7} tirozin.¹⁰

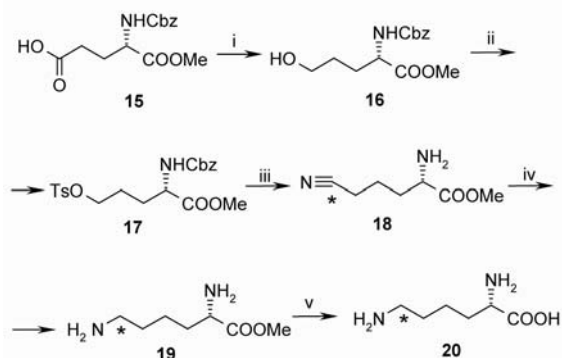
A karbonsavas Oppolzer módszer gerincben, különösen a karboxilcsoportján jelzett aminosavak előállítására előnyös, mivel az ezeknek megfelelő karbonsavak könnyen előállíthatók és kapcsolhatók az Oppolzer-reagenshez, további védelemre nincs szükség. Az előállított aminosavak optikai tisztasága (ee) minden tisztítás nélkül 97-99 %, ha valamelyik közti terméket átkristályosítjuk, vagy kromatografáljuk, 99 % fölé emelhető.¹¹ Ezzel a módszerrel a következő jelzett aminosavakat állították elő: alanin,¹¹ valin,¹¹ leucin¹¹ és fenilalanin.¹¹

2.1.4. Speciális módszerek

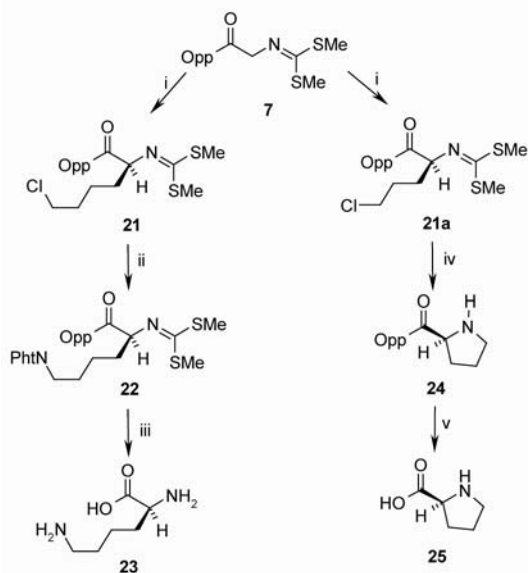
2.1.4.1. ^{13}C -jelzett lizin szintézise

Az oldalláncban funkciós csoportot viselő aminosavak és a prolin előállítása bonyolultabb feladat. Gyakran

természetes aminosavak átalakításával juthatunk el a kívánt aminosavhoz: erre példa a [6- ^{13}C]lizin (**20**) szintézise¹² (4. ábra), amely glutaminsavból indul és 55%-os termeléssel adja a kívánt terméket. A szintézis hátránya, hogy a jelzetlen alapvegyület (**17**) előállítása elég bonyolult.



4. Ábra. ^{13}C -jelzett lizin szintézise (*: ^{13}C -jelzés pozíciója).
i = CICOEt , NEt_3 , THF, NaBH_4 , term.: 60%; ii = TsCl , piridin, term.: 84%; iii = Na^{13}CN , DMF, term.: 55%; iv = H_2 , PtO, term.: 100%; v = 6n HCl, term.: 100%.



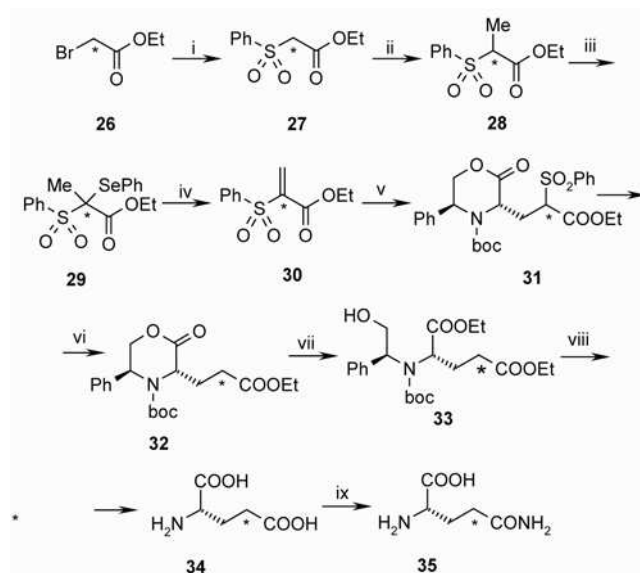
5. Ábra. ^{13}C -jelzett lizin és prolin szintézise.
i = $n\text{-BuLi}$, HMPA, THF, -78°C , azután 1-jód-4-klór-bután, ill. 1-jód-3-klór-propán; ii = K-ftálimid, DMF, 80°C , 12 óra; iii = 1n HCl, THF, azután LiOH, víz, THF, majd 3n HCl, 100°C , 48 óra; iv = 1n HCl, THF, 25°C , 26 óra; v = 1n LiOH, THF, 3,5 óra 25°C .

2.1.4.2. ^{13}C -jelzett lizin és prolin szintézise

Egy másik, jelzett lizin és prolin előállítására alkalmas módszert az 5. ábra mutat.¹³ Ez a már régebből ismert **7** vegyületből indul ki (amelyet többféleképpen is jeleztek), ezt 1-jód-4-klór-butánnal, illetve 1-jód-3-klór-propánnal alkilezték, majd az így kapott **21** intermediert ftálimiddal reagáltatva, majd hidrolizálva lizinné (**23**) alakították (termelés 32%), míg a hasonlóan készült **21a** intermediert 0,5 n sósavval kezelve prolinná (**25**) ciklizálták 62%-os termeléssel (5. ábra).

2.1.4.3. ^{13}C -jelzett L-glutaminsav és L-glutamin előállítása

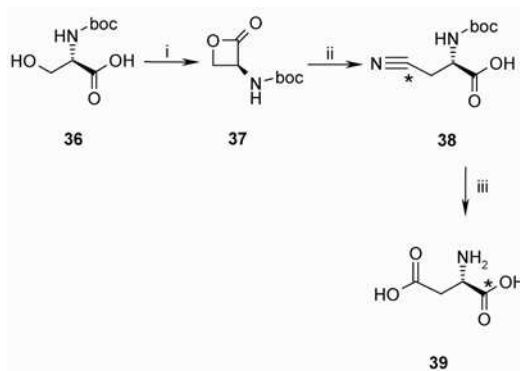
Természetesen más módszerekkel is lehet optikailag aktív aminosavakat előállítani, erre példa az L -[4- ^{13}C]glutaminsav (**34**) és az L -[4- ^{13}C]glutamin (**35**) előállítása a Dellaria oxacinon¹⁴ sztereoselektív Michael-addíció-jával¹⁵ (6. ábra). Ennek a szintézisnek a hosszú reakciósor és a mérsékelt hozamok miatt inkább csak elméleti jelentősége van.



6. Ábra. ^{13}C -jelzett L-glutaminsav és L-glutamin előállítása Dellaria oxacinon sztereoselektív Michael-addíció-jával.
i = PhSO_2Na , DMF, 3 nap 25°C , 78%; ii = NaH, MeI, THF, 0°C , 69%; iii = NaH, PhSeBr , THF, HMPA, 0°C , 88%; iv = H_2O_2 , CH_2Cl_2 , 0°C , 15 perc, 100%; v = Dellaria oxacinon, NaHMDS, THF, -78°C , 1 óra, 49%; vi = SmI_2 , THF, metanol, 0°C , 1 óra, 65%; vii = HCl, etanol, 85°C , 18 óra; viii = PdO, etanol, 49%.

2.1.4.4. ^{13}C -jelzett L-aszparaginsav előállítása

^{13}C -jelzett aszparaginsavat jelzetlen L-szerinből kiindulva állítottak elő¹⁶. Boc-L-szerint laktonná alakították, majd a laktongyűrűt K^{13}CN -dal hasították és sósavval hidrolizálva kapták az L -[4- ^{13}C]aszparaginsavat (7. ábra).



7. Ábra. ^{13}C -jelzett L-aszparaginsav előállítása.
i = Ph_3P , THF, DMAD, -78°C , term.: 55%; ii = K^{13}CN , DEAD, dimetilszulfoxid, $18-19^\circ\text{C}$; iii = 6n HCl, reflux, 10 óra.

2.1.4.5. ¹³C-jelzett *L*-szerin előállítása bioszintetikus úton

¹³C-jelzett L-szerint bioszintetikus úton állítottak elő¹⁷ jelzett glicinből, illetve metanolból 45%-os, illetve 30%-os termeléssel hidroximetiláttranszferáz enzim segítségével. Az eljárás gazdaságosságát javítja, hogy a be nem épült kiinduló anyagok jelentős része visszanyerhető.

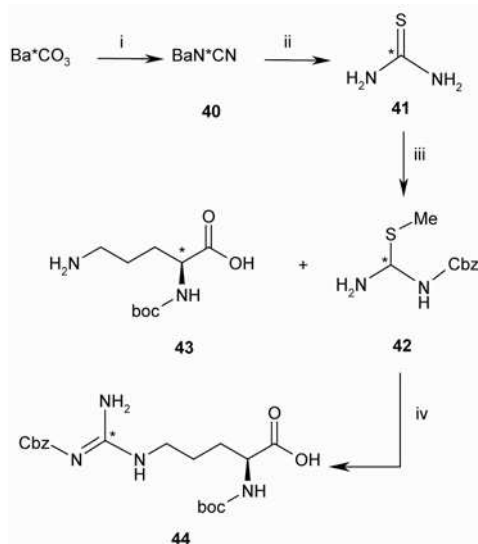
Az így előállított ^{13}C -jelzett szerin több más jelzett aminosav alapanyaga lehet: a már említett aszparaginsavé, valamint enzimmatikus úton ciszteint¹⁸ és triptofánt¹⁹ lehet készíteni belőle (mindkettőt triptofán szintetáz enzim segítségével), benzilmerkaptán, ill. indol hozzáadásával.

3. ^{14}C -izotóppal jelzett aminosavak szintézise

Mint láthattuk, szinte az összes aminosav jelzését megoldották ^{13}C -izotóppal, viszont a ^{14}C -izotóppal történő jelzések irodalma roppant szegényes, mindössze három közlemény lelhető fel, ezek közül kettő korábbi munkáink eredménye. A legrégebbi az L - α - $\text{boc-}\omega$ -Cbz-[guanidin- ^{14}C]arginin (**44**) α - boc-ornitin ből (**43**) kiinduló jelzése³ (8. ábra).

Ismert módon²² [¹⁴C]tiokarbamidot (**41**) állítottunk elő, ezt metileztük, majd benziloxi-karbonil-szukcinimiddel kezelve S-metil-N-Cbz-^{[14}C]tiokarbamidot (**42**) kaptunk, amely α-boc-ornitinnel (**43**) reagáltatva a további szintézisnek megfelelően módon védett arginint (**44**) szolgáltatott 67%-os telméréssel (Ba¹⁴CO₃-ra számolva).

A másik két közlemény az *L*-, illetve D-fenilalanin jelzését írja le.

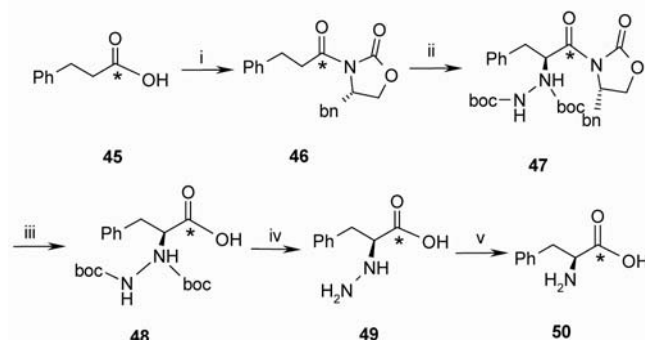


8. Ábra. *L*- α -*boc*- ω -Cbz-[guanidin- ^{14}C]arginin szintézise
 ^{14}C -jelzés pozíciója *-gal jelölve.

i = NH₃, 800 °C, 6 órá; ii = vizes Ba(OH)₂, H₂S, 85 °C, 20 órá;
iii = Me₂SO₄, 120 °C, 30 perc, majd Cbz-szukcinimid, víz, etanol, trietil-amin, 20 perc, 25 °C; iv = etanol, víz, trietil-amin, 1,5 óra reflux.

Lee és munkatársai az L -[1- ^{14}C]fenilalanint (**50**) a karbonsavas Oppolzer módszerhez hasonló szintézissel állították elő²⁰ (9. ábra). Ők az Evans-reagenst ((4S)-

4-benzil-2-oxazolidinon) használták királis irányító csoportként és di-terc-butil-azodikarboxiláttal vitték be az aminos csoportot. Az *L*-[1-¹⁴C]fenilalanin (**50**) termelése 33% volt Ba¹⁴CO₃-ra, és a termék királis HPLC szerint 1% *D*-izomert tartalmazott.

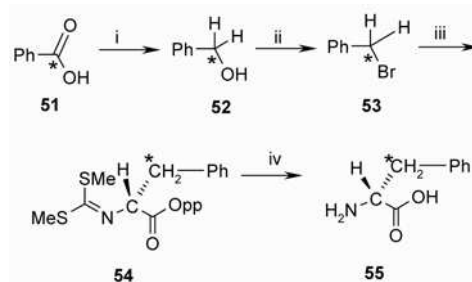


9. Ábra. *L*-[1-¹⁴C]fenilalanin szintézise.

i = oxalil-diklorid, benzol, 55°C, 4 óra, azután litiált Evans-reagens, THF, -78°C; ii = litium-diizopropilamid, THF, -78 °C, 30 perc, azután BocN=Nboc, THF, -78 °C, 1 óra; iii = LiOH, víz, THF, 0 °C, 24 óra; iv = trifluorecetsav, diklórmetan, 4 óra 25 °C; v = Raney Ni, hidrogén (50 psi), izopropanol, 21 óra.

A másik, laboratóriumunkban kidolgozott eljárás⁷ a glicines Oppolzer módszert alkalmazta a *D*-[3-¹⁴C]fenil-alanin előállításához (10. ábra). A könnyen előállítható [7-¹⁴C]benzoesavat (**51**) [7-¹⁴C]benzilalkohollá (**52**) redukáltuk, ezt [7-¹⁴C]benzilbromiddá (**53**) alakítottuk, majd a **7** Oppolzer-reagenst ezzel acilezve kaptuk a védett fenilalanint (**54**), amelyről a védőcsoportokat eltávolítva a *D*-[3-¹⁴C]fenil-alanint (**55**) kaptuk.

Ezen az úton az L -[3- ^{14}C]fenilalanint is előállítottunk (R)- illetve (S)-kámforszulfonsavból készült Oppolzer-reagenst alkalmazva. A termelés mindkét esetben 40% volt $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ -ra számolva. Az anyag optikai tisztaságát Marfey módszerével²¹ HPLC-n, és ennek módosításával VRK-módszerrel is vizsgáltuk. A rossz izomer mennyisége mindkét esetben a kimutathatósági határ alatt volt, azaz $ee > 99\%$.

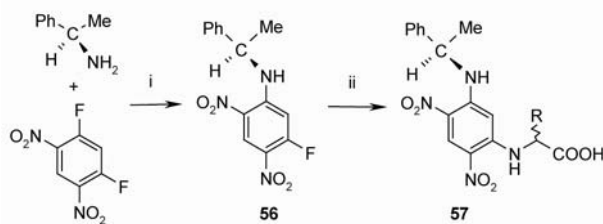


10. Ábra. *D*-[3-¹⁴C]fenilalanin szintézise.

i = diazometán, majd LiAlH_4 éterben; ii = cc.HBr, reflux, 1 óra; iii = **7**, BuLi, THF, HMPA, -78°C ; iv = 1n HCl, majd 1n LiOH.

Az általunk előállított, ^{14}C -izotóppal jelzett aminosavak optikai tisztaságának vizsgálatára kidolgozott, vékonyréteg-kromatográfiás, módosított Marfey-módszer⁷ (11. ábra) csaknem minden aminosav vizsgálatára alkalmas. A vizsgálni kívánt aminosavat vizes acetonban oldottuk, trietilamint és a módosított Marfey-reagens (**56**) acetonos oldatát adtuk hozzá, 30 percig állni hagytuk, majd a

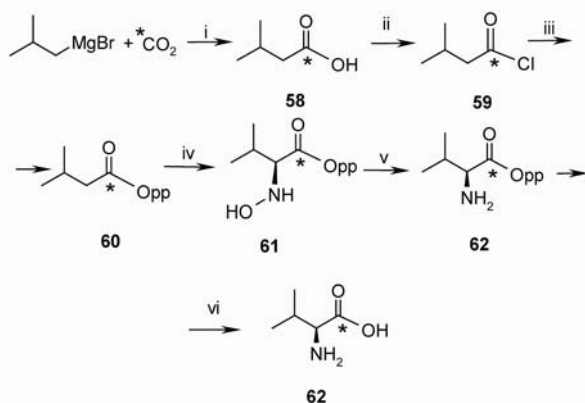
megfelelő szolvensben (leggyakrabban benzol – acetonitril – ecetsav 90:5:5) futtatva a *D*- és *L*-izomerek jól látható sárga, különvált foltokként jelentkeznek. *D*- és *L*-fenilalanin esetén az R_f -értékek 0,6 és 0,7 voltak. A módszer radioszkenneléssel kvantitatívvá tehető.



11. Ábra. A módosított Marfey-reagens.

i = dietiléter, NaHCO_3 , víz, 30 perc, 25 °C, azután kromatográfia;
ii = aminosav, acetone, 30 perc, azután kromatográfia.

A karbonsavas Oppolzer módszert az *L*-[1- ^{14}C]valin (63) előállításánál (12. ábra) alkalmaztuk (ezt ^{13}C -izotóppal történő jelzésre már előzetesen leírták¹¹).



12. Ábra. *L*-[1- ^{14}C]valin szintézise.

i = dietiléter, 25 °C; ii = ftálsav-diklorid, 120 °C, 1 óra, kidesztillálás;
iii = HOpp; MeLi, toluol, 25 °C, 16 óra; iv = $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$,
1-klór-1-nitrozo-ciklohexán, THF, -78 °C, 10 perc;
v = Zn, 1n HCl, ecetsav, 0 °C, 48 óra vi = 1n LiOH, THF, 0 °C, 2 óra.

Izovaleriánsavból (58) izovaleril-kloridot (59) készítettünk, majd ezt kapcsoltuk az Oppolzer-reagenshez (60), amit nátrium bisz-trimetilszilil-amiddal metalláltunk, majd 1-nitrozo-1-klór-ciklohexánnal hidroxilamináltuk (61). A 61 vegyületet Zn-sósav eleggyel 0 °C-on redukáltuk, végül az Oppolzer-reagenst híg LiOH-dal hasítottuk le. Az anyag optikai tisztaságát a módosított Marfey módszerrel vizsgáltuk (szolvens benzol – acetonitril – ecetsav 20:1:1). *D*-izomer jelenlétét nem tudtuk detektálni, azaz ee > 99 %. Végül az *L*-[1- ^{14}C]valint (63) boc-*L*-[1- ^{14}C]valinként izoláltuk 55%-os termeléssel $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ -ra számolva.

4. Összefoglalás

Közleményünkben megkíséreltünk áttekintést adni az optikailag aktív aminosavak ^{13}C -, illetve ^{14}C -izotópokkal történő jelzésének lehetőségeiről, és a legjobban

bevált, Oppolzer által bevezetett királis segítőcsoport, a kámforszultám alkalmazási lehetőségeiről, valamint egyes speciális esetekben jelzetlen aminosavak átalakításáról más jelzett aminosavakká. Láthatjuk, hogy amíg csaknem mindegyik aminosav ^{13}C -izotóppal történő jelzését megoldották és leírták, addig a radioaktív ^{14}C -izotóppal történő eljárások igen ritkák, de a stabil izotóppal történő jelzések több-kevesebb nehézséggel radioaktív jelzésre is adaptálhatók. Ezt két példával is illusztráltuk.

Hivatkozások

- Williams, R. M. *Synthesis of Optically Active α -Amino Acids*; Ed.; Pergamon Press: New York, **1989**
- Oppolzer, W. *Pure & Appl. Chem.* **1990**, 62, 1241-1250.
- Koltai, E.; Bajusz, S.; Széll, E.; Zólyomi, G. *J. Labelled Compds.* **1987**, 24, 659-665.
- Lodwig, S. N.; Unkefer, C. J. *J. Labelled Compds.* **1992**, 31, 95-102.
- Schöllkopf, U. *Pure & Appl. Chem.* **1983**, 55, 1799-1806.
- Oppolzer, W.; Moretti, R.; Thomi, S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6009-6010.
- Koltai, E.; Alexin, A.; Ruttkai, Gy.; Tóth-Sarudy, É. *J. Labelled Compds.* **1998**, 41, 977-982.
- Oppolzer, W.; Tamura, O.; Deerberg, J. *Helv. Chim. Acta*, **1992**, 75, 1965-1978.
- Müller, E.; Metzger, H.; Fries, D. *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1449-1453.
- Lankiewicz, L.; Nyssé, B.; Fransson, B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, 1, 2503-2510.
- Lodwig, S. N.; Unkefer, C. J. *J. Labelled Compds.* **1996**, 38, 239-248.
- Sutherland, A.; Willis, C. L. *J. Labelled Compds.* **1996**, 38, 95-102.
- Lodwig, S. N.; Unkefer, C. J. *J. Labelled Compds.* **1998**, 41, 983-991.
- Dellaria, Jr. J. F.; Santarsiero, B. D. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3916-3926.
- Takatori, K.; Sakamoto, T.; Masihiro, K. *J. Labelled Compds.* **2006**, 49, 445-453.
- Lodwig, S. N.; Unkefer, C. J. *J. Labelled Compds.* **1992**, 31, 95-102.
- Unkefer, C. J.; et. al. *J. Labelled Compds.* **1991**, 29, 781-790.
- Unkefer, C. J.; Hanners, J. L.; Ehler, D. S. *J. Labelled Compds.* **1991**, 29, 1241-1247.
- Unkefer, C. J.; Lodwig, S. N. *J. Labelled Compds.* **1991**, 29, 1247-1256.
- Lee, H. T.; Hicks, J. L.; Johnson, D. R. *J. Labelled Compds.* **1991**, 29, 1065-1072.
- Marfey – Carlsbeg, P. *Res. Commun.* **1984**, 49, 591-596.
- Bills, C. W.; Ronzio, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5510-5511.

Synthesis of optically active ^{13}C - and ^{14}C -labelled amino acids

This article gives a review about the possibility of the synthesis of the optically active ^{13}C - and ^{14}C -labelled amino acids. It shows the application of a very usable chiral auxiliary, the Oppolzer reagent, and in special cases the transformation of unlabelled amino acids to labelled ones. It can be seen that the labelling processes with ^{13}C -isotope were described in the case of the most amino acids but the radiocarbon labelled ones are very rare. We showed, that the methods with stable isotopes can be adapted to radiocarbon.

Fémorganikus módszerek alkalmazása szén-14 izotóppal jelzett peszticid intermedierek szintéziseiben

FAIGLNÉ BIRKÁS Erzsébet¹*, KLING Ferenc¹, ALEXIN András¹, FUCHS Aliz¹,
THURNER Angelika² és FAIGL Ferenc²

¹Izotóp Intézet Kft. Szintézis üzletág, Konkoly-Thege Miklós út 29-33, 1121 Budapest, Magyarország

²MTA Szerves Kémiai Technológia Tanszéki Kutatócsoport, Budafoki út 8, 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A növényvédőszer kutatása, fejlesztése, engedélyeztetése során fontos szerepet játszanak az izotópjelzett hatóanyag molekulák. A jelzett vegyületeket elsősorban a peszticidek metabolizmusának vizsgálataiban, illetve a szermaradványok élő szervezetekben, élelmiszerekben, környezetben történő kimutatásához használják fel. A jelzések történhetnek stabil vagy radioizotópokkal. A ¹⁴C-jelzett vegyületek különösen elterjedtek ezekben a vizsgálatokban az alábbi előnyök miatt:

- stabil jelzési pozíció,
- hosszú felezési idő (kb. 6000 év),
- nagyérzékenységű detektálási lehetőség.

A ¹⁴C-jelzés pozícióját a feltételezett metabolizmus alapján határozzák meg a farmakológusok. A megfelelő pozícióban jelzett molekulák szintézise általában nem valósítható meg az ipari vagy szokványos laboratóriumi eljárások analógiájára, hanem rendkívül egyszerű alapvegyületeken keresztül – [¹⁴C]szén-dioxidból kiindulva – kell felépíteni a célvegyületet. A szintéziseket néhány millimólos léptékben úgy kell kivitelezni, hogy a radiokémiai termelés a lehető legnagyobb legyen. Ehhez jó hozamú, nagy szelektivitású reakciókat kell választani. Emellett a szintézisek időigénye is nagyon fontos szempont, így sok esetben az optimális megoldást kell megtalálni a hozamok és az időigény figyelembe vételével.

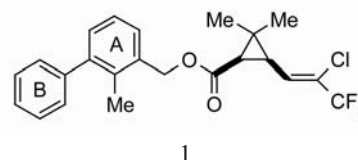
Ezen követelményeknek gyakran megfelelnek a fémorganikus vegyületekkel végzett reakciók. Különösen jól alkalmazható az irányított metallálás aktivált butil-lítiummal vagy lítium-amidokkal, illetve az átmeneti-fémekkel katalizálható keresztkapcsolási reakció.

Jelen közleményünkben két jellegzetes példán keresztül mutatjuk be ¹⁴C-jelzett peszticid intermedierek fémorganikus módszerek alkalmazásával történő előállítását. Mindkét esetben az volt a feladat, hogy ¹⁴C-jelzett benzolból ([U-¹⁴C]benzol) építsük fel a célmolekulákat. Az [U-¹⁴C]benzolt ismert eljárással bárium-[¹⁴C]karbonátból acetilénen keresztül állítjuk elő, és számos növényvédőszer- és gyógyszerhatóanyag vagy intermediereik szintézisében használjuk kiinduló anyagként.

2. Eredmények

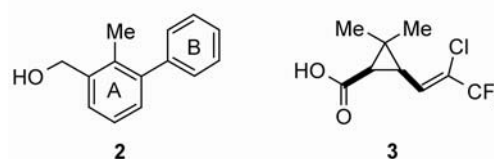
2.1. ¹⁴C-jelzett bifenthrin szintézisének fejlesztése

A bifenthrin (**1**) kémiai neve: (Z)-*cis*-3-(2-klór-3,3,3-trifluor-1-propenil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav 3-fenil-2-metilbenzil-észter, szerkezeti képlete az 1. ábrán látható.



1. Ábra. A bifenthrin szerkezete.

A Chemical Abstract és Beilstein adatbázisokban történő kutatások eredményeként megállapítottuk, hogy a célvegyület ¹⁴C-jelzésére nem található irodalmi adat. A biológiai vizsgálatokhoz az **1** észter alkoholkomponensének A gyűrűjében ¹⁴C-izotópot tartalmazó izotopomerre volt szükség. A feladat megoldásához hatékony eljárást kellett kifejleszteni az észter alkoholkomponensének (**2**, 2. ábra) szintézisére ¹⁴C-izotópjelzett benzolból kiindulva és



2. Ábra. A bifenthrin alkohol- és savkomponense.

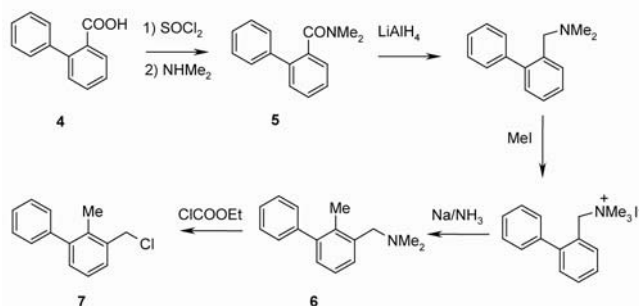
elő kellett állítani a radioizotópot nem tartalmazó savkomponenst (cyhalotronsav, *cis*-(Z)-3-(2-klór-3,3,3-trifluor-1-propenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav, **3**) is, hiszen ez utóbbi sem kapható kereskedelmi forgalomban.

2.1.1. A ¹⁴C-jelzett **2** alkohol szintézise

A bifenthrin (**1**) előállításáról főleg szabadalmi leírásokban számolnak be.¹⁻³ A **2** alkohol előállítására ismert egyik eljárás szerint² 2-fenil-benzoészterből (**4**) indulnak ki, majd ebből savkloridon keresztül dimetilamid-származékot készítenek (**5**, 3. ábra). Lítium-alumínium-hidrides redukció után a *tercier* amint metil-jodiddal kvaternerezik és a söt cseppfolyós ammóniában oldott nátrium segítségével 3-dimetilaminometil-2-metil-1,1'-bifenillé (**6**) rendezik át. A **6** vegyületből klórhangyasav-etilészterrel nyerik a 3-

*Tel.: +36 1 3910843; fax: +36 1 3959247; e-mail: synthesis@izotop.hu

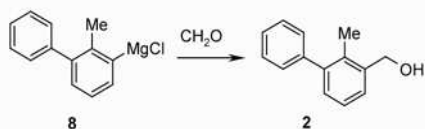
fenil-2-metil-benzilkloridot (7), amiből az alkohol könnyen előállítható.



3. Ábra. A 3-fenil-2-metil-benzilklorid (7) szintézise.

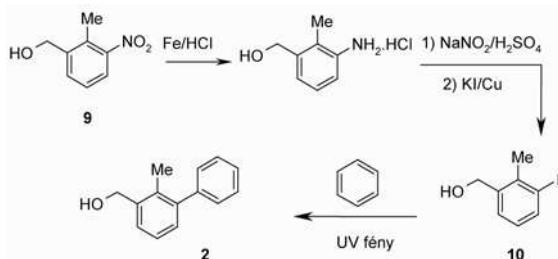
A receptúra alapján számított össztermelés 19 %, de a ^{14}C -jelzett benzolból történő ilyen előállításához még meg kellene oldani a 2-fenil-benzoesav (4) szintézisét is, ami minimum négy lépés (halogénezés, Suzuki-kapcsolás, monometallálás, szén-dioxidos reakció) és ez jelentősen csökkentené a termelést.

Egy másik találmányi leírásban⁴ a 3-fenil-2-metil-klór-benzolból készült Grignard-reagenst (8) reagáltatják formaldehid polimer diacetátjával. A 8 reagens előállításához szükséges ^{14}C -jelzett 3-fenil-2-metil-klór-benzol szintézise például toluolból lenne megvalósítható a *para*-helyzet átmeneti megvédése (szulfonálás) utáni oxidatív diklórozással, majd a védőcsoport eltávolításával és a 2,6-diklór-toluolból készített mono-magnézium-klorid palládium korom jelenlétében bróm-benzollal megvalósított kapcsolásával.⁵ Ugyanerre az aromás kapcsolási reakcióra nikkell(II)-klorid katalizátor használatát is leírták. Irodalmi analógiák alapján a 8 reagens előállítása toluolra számítva 12-15%-os össztermeléssel lenne megvalósítható, tehát az izotópjelzett benzolra számítva a 2 alkohol hozama nagyon kicsi lenne (4. ábra).



4. Ábra. A 2 benzilalkohol előállítása a 8 Grignard-vegyületből.

Ugyancsak ismert a 2 alkohol előállítására egy 2-metil-3-nitro-benzilalkoholból (9) kiinduló eljárás is (5. ábra).⁶

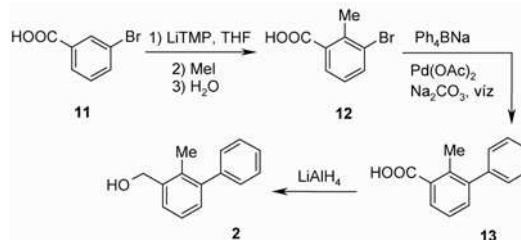


5. Ábra. A 2 alkohol szintézise 2-metil-3-nitro-benzilalkoholból.

Ekkor a nitrocsoport Béchamp-redukcióját követően diazotálással és rézpor jelenlétében kálium-jodidos elfőzéssel kapják meg a 10 intermediert, amelyet UV fénnel besugározva reagáltatnak nagy feleslegű benzollal.

A szintézis össztermelése 15 %, de itt is meg kell oldani a 9 vegyület jelzett benzolból történő előállítását, ami további 4-6 lépést jelent és regioszelektivitási gondok miatt csak igen kis termelést érhetnénk el.

Mortier és munkatársai 2003-ban publikálták a 3-halogén-benzoesavak szelektív C2-es helyzetű metallálására vonatkozó új módszerüket.⁷ Eszerint a 3-bróm-benzoesav (11) -50 °C-on lítium-2,2,6,6-tetrametil-piperidddel a C2-es helyzetben metallálható és metil-jodid feleslegével a fémorganikus intermedier 3-bróm-2-metil-benzoesavvá (12) alakítható (6. ábra). A tiszta 12 vegyületet átkristályosítás után 44%-os hozammal kapták meg.



6. Ábra. A 2 alkohol előállítása 3-bróm-benzoesavból.

Ez a reakció feladatunk megoldása szempontjából azért figyelemre méltó, mert a gyűrűben ^{14}C -jelzett benzoészav előállítása laboratóriumunkban napi rutinfeladat, a kiindulási anyag tehát könnyen hozzáférhető. Emellett a 12 vegyületben lévő brómatom fenilcsoportra történő cseréjével és ezt követő hidrides redukcióval egyszerűen előállíthatjuk a 2 alkoholt.

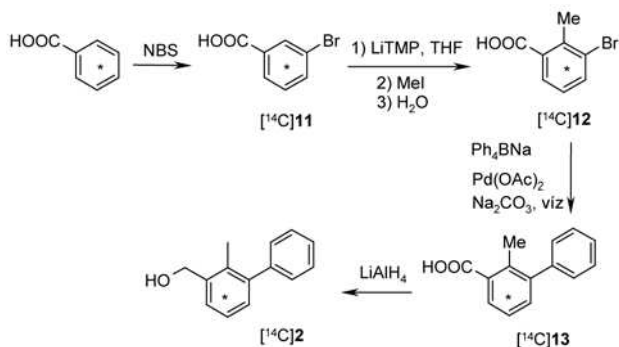
Az irodalomban számos módszer ismert a benzoészav brómozására. Így például kénsav-trifluorecetsav keverékében N-bróm-szukcinimiddel 48 órás reakcióban 70-80%-os termeléssel kapták meg a tiszta 11 vegyületet.⁸ Bár a 12 intermedier arilezésére leírást nem találtunk, a 3-bróm-benzoesav és fenil-boronsav Suzuki-kapcsolására számos példa ismert az irodalomban. Mi ezek közül az egyik legújabb módszert, a ligandmentes palládium-katalizátorral vizes oldatban megvalósított kapcsolást választottuk.⁹ A 2-metil-csoport esetleges zavaró hatása csak kísérleti úton dönthető el. A Suzuki-kapcsolás eredményeként kapott 13 karbonsav redukciója ugyancsak irodalmi analógiák alapján várhatóan 90 % körüli termeléssel valósítható meg.

A könnyen hozzáférhető alapanyag, a rövid szintézisút és a várható jó össztermelés miatt a benzoészav intermedieren keresztül vezetõ szintézis fejlesztését tűztük ki célul.

A szintézistervnek megfelelően először a laboratóriumunkban előállított ^{14}C -jelzett benzolból ismert úton benzoészavat állítottunk elő. A benzoészav brómozását tömény kénsav és trifluorecetsav keverékében N-bróm-szukcinimiddel valósítottuk meg. Megállapítottuk, hogy a reakció 40 °C-os vízfürdõn 48 óra alatt megy végbe 1,2 ekvivalens NBS alkalmazásakor. Az NBS felesleg a feldolgozás során eltávolítható és így a nyersterméket 92-94 %-os hozammal kaptuk meg. A metilészter gázkromatográfiás vizsgálata, illetve ^1H -NMR mérések szerint a nyerstermék 2-5 % benzoészavat és nyomokban dibrom-benzoészavat tartalmazhat. Ezeket a szennyezőket etil-acetát/hexán elegyben történő átkristályosítással sikerült megtisztítani a 11 intermediert.

A **11** → **12** átalakítás optimális körülményeit kísérlet-sorozattal határoztuk meg. Megállapítottuk, hogy a **11** vegyület lítiálását -51(-53) °C belső hőmérsékleten 85 percig folytatva érhetjük el a legjobb hozamot. A mellékreakciók annak köszönhetők, hogy a képződő lítiumvegyület az adott körülmények között labilis, lítium-bromid lép ki a molekulából és az így keletkező rendkívül reakcióképes dehidroarén a jelen lévő 2,2,6,6-tetrametil-piperidinnel (TMP) a megfelelő anilinszármazékot adja. Emellett kismértékben bróm-lítium csere is bekövetkezik és valószínűleg a 3-lítio-benzoesav lítiumsó alakul benzoe-savvá a reakcióelegy megbontásakor. Fentiek miatt a kidolgozott optimális molarányok (15 mmól benzoesav, 30 mmól BuLi, 34 mmól TMP) hőmérséklet és reakcióidő betartása rendkívül fontos a megfelelő minőségű és mennyiségű (≈ 42 %) nyerstermék előállításához. Megállapítottuk azt is, hogy a nyerstermék csontszeszes derítése és etil-acetát/hexán elegyből történő átkristályosítása 95 % feletti tisztaságú **12** intermediert előállítását teszi lehetővé.

A **12** vegyület Suzuki-reakcióját irodalmi analógiák alapján valósítottuk meg (7. ábra). A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy vizes nátrium-karbonát oldatban, 0,5 mól % Pd(OAc)₂ katalizátor jelenlétében nátrium-tetrafenil-boráttal hajtható végre legjobban a reakció. A kapcsolás fenil-boronsavval is megvalósítható, de lassabban és rosszabb termeléssel. A kapcsolási reakció érzékeny a **12** brómvegyület tisztaságára.



7. Ábra. A ¹⁴C-jelzett **2** alkohol benzoessavból kiinduló szintézise (a ¹⁴C-jelzett molekularész csillaggal jelölve).

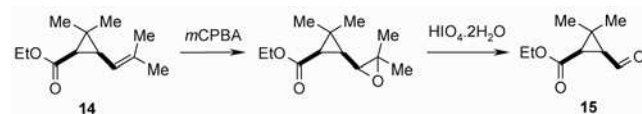
Megfelelő minőségű (95%) intermedierekből 4,5 órás reakcióban 90% feletti konverzióval kaptuk meg a várt **13** vegyületet. A 3-fenil-2-metil-benzoessav ugyancsak etil-acetát/hexán elegyből kristályosítható át. A **13** sav közvetlenül, vagy metilészterén keresztül redukálható a megfelelő alkohollá. A redukció kvantitatív termeléssel adta a várt **2** alkoholt, GC és NMR mérések szerint 96 % feletti tisztaságban.

Az általunk kidolgozott eljárással a **2** alkoholt benzoessav számítva 8 %-os össztermeléssel kaptuk meg. A kritikus metilezési lépés utáni tisztítás során inaktív intermedierral hígítva a radiokémiai termelés javítható.

2.1.2. A savkomponens (**3**) szintézise

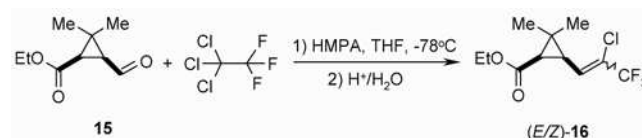
A savkomponens szintézisét egy szabadalmi leírás alapján¹ *cis*-krizantémsav-észterből (**14**) kiindulva, caronaldehid-

(**15**) keresztül valósítottuk meg (8. ábra). Eszerint a *cis*-krizantémsav etilészter kettős kötését először 3-klór-perbenzoessav nátriumsóval epoxiddá alakítottuk, majd éter-tetrahidrofuran elegyben 0 °C-on ekvivalens mennyiségű perjódssavval valósítottuk meg az oxidáció második lépését.



8. Ábra. A **15** caronaldehid előállítása *cis*-krizantémsav etilészterből.

A caronaldehidből (**15**) Wittig-reakcióban¹ alakítottuk ki a 2-trifluormetil-2-klór-vinil oldalláncot tartalmazó cyhalotronsav etilésztert (**16**, 9. ábra). A reakcióban kialakuló olefin részegység *Z* és *E* izomerek közel 6:4 arányú keveréke lett, ezért gondoskodni kellett a *Z/E* izomerek szétválasztásáról.

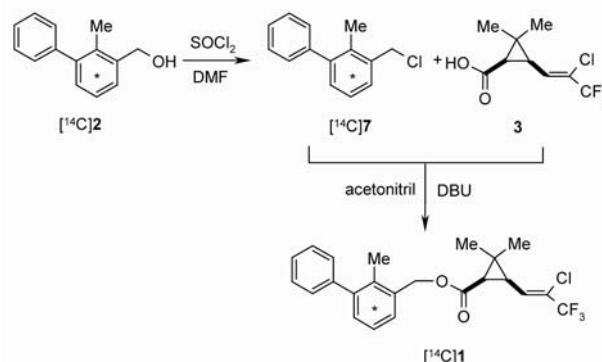


9. Ábra. Az (*E/Z*)-**16** cyhalotronsav etilészter szintézise.

Ehhez az *E/Z* izomerkeveréket tartalmazó **16** észtert alkoholos nátrium-hidroxid oldattal forralva hidrolizáltuk. Az oldószer lepárlása, savanyítás, éteres extrakció és derítés után 95 % körüli termeléssel kaptuk meg a cyhalotronsav (**3**) *E/Z* izomerkeverékét. A termék vékonyrétegekromatográfián egységes, ¹H-NMR spektruma alapján a kettőskötés-izomereknek az észter esetében már megfigyelt keveréke (*E/Z* = 40/60). A bifenthrin szintéziséhez szükséges (*Z*)-**3** izomert a szakirodalomban³ talált kvalitatív leírás alapján hexánból történő többszörös átkristályosítással nyertük ki a keverékből (98 %-os *Z*-izomer tartalom, az átkristályosítás hozama 78 %).

2.1.3. ¹⁴C-jelzett bifenthrin minta előállítása

A fentiek szerint előállított **3** karbonsavat a benzilcsoport gyűrűjében ¹⁴C-jelzett **2** alkoholból készült **7** benzil-kloriddal reagáltattuk. A kapcsolást DBU jelenlétében szobahőmérsékleten 30 órán át kevertetve végeztük, így a ¹⁴C-jelzett bifentrinhez jutottuk 90 % feletti termeléssel (10. ábra).



10. Ábra. A ¹⁴C-jelzett bifenthrin előállítása.

2.2. ^{14}C -jelzett ftálimid szintézisének fejlesztése

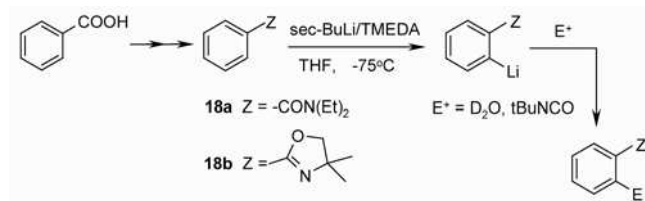
A ftálimid régóta használt szerves kémiai reagens és szintézis intermediér, de az $[\text{U-}^{14}\text{C}]$ fenilgyűrűt tartalmazó izotopomer előállítására nem találtunk példát a szak-irodalomban. A fenilgyűrűben ^{14}C -jelzett izotopomerek közül az $[1,2\text{-}^{14}\text{C}_2]$ ftálimid ismert.¹⁰ Ezt a vegyületet a megfelelően ^{14}C -jelzett maleinsavanhidrid és butadién cikloaddíciójából kapott $[1,2\text{-}^{14}\text{C}_2]$ -1,2,3,6-tetrahidro-ftálsavanhidridből készítették úgy, hogy az intermediert ecetsavban brómmal reagáltatva aromatisztálták és szublimálással nyerték ki a $[1,2\text{-}^{14}\text{C}_2]$ ftálsavanhidridet. Ez utóbbit ammónium-hidroxiddal reagáltatták, a félamid-ammóniumsót 270-280 °C közötti hőmérsékleten tartották néhány percig, majd a képződött $[1,2\text{-}^{14}\text{C}_2]$ ftálimidet szublimálták.

Ugyancsak ismert az irodalomban az egyik karbonilcsoporton ^{14}C -jelzett ftálimid.¹¹ Ezt a vegyületet az izotópjelzett 2-metil-benzoészav oxidációjával kapott ftálsav ammóniumsójának hevítésével nyerték.

A fenilgyűrűben két ^{13}C -atomot tartalmazó izotopomert 1984-ben ausztrál kutatók előállították¹² a megfelelően jelzett ftálsav ecetsavanhidriddel és ammónium-hidroxiddal végzett reakciójában, a ftálsavanhidridre számított 85 %-os termeléssel. A ftálimid ftálsavból történő előállítására az irodalomban számos módszer található.¹³⁻¹⁵

Mi a ^{14}C -jelzett ftálimid előállítására ismét a fenilgyűrűben $\text{U-}^{14}\text{C}$ -jelzett benzoészavból kiinduló utat választottuk, hiszen az $[\text{U-}^{14}\text{C}]$ benzol és az ebből előállított benzoészav rutinszerűen gyártott intermedierek laboratóriumunkban. A szintézist superbázisok alkalmazásával szándékoztuk megvalósítani.

A ftálsav fémorganikus úton történő előállítására ugyan nem találtunk irodalmi adatot, de a benzoészav és származékainak *orto*-helyzetű litiálására három módszert is leírtak. Az egyik eljárás szerint a benzoészavat *tercier* benzamiddá (**18a**) vagy oxazolinná (**18b**) alakítják, majd az így nyert származékot *orto*-helyzetben litiálják. A fémorganikus intermediert ezt követően a megfelelő elektrofilrel reagáltatják (11. ábra).^{16, 17}



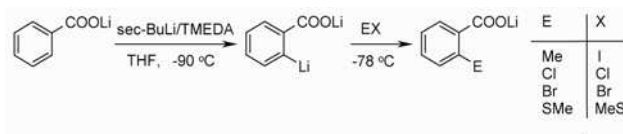
11. Ábra. Védett benzoészavszármazékok metallálási reakciói.

A másik lehetőség a 2-bróm-benzoészav és butil-lítium reakciója (12. ábra).¹⁸



12. Ábra. 2-Lítio-benzoészav lítiumsó előállítása halogén-fém kicserélési reakcióval.

Mortier és munkatársai a benzoészavat lítiumsóvá alakítva -90 °C-on TMEDA jelenlétében *sec*-butil-lítiummal *orto*-helyzetben metallálták (13. ábra).¹⁹

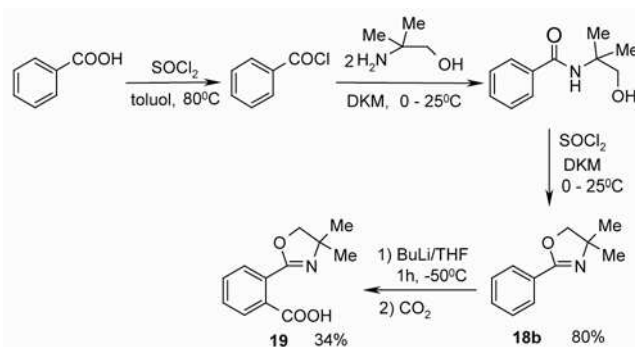


13. Ábra. Benzoészav lítiumsó *orto*-metallálása, majd reakciók elektrofilekkel.

A felsorolt irodalmi módszerek közül az oxazolinként védett benzoészavból és a benzoészav lítiumsóból kiinduló reakciókat vizsgáltuk.

2.2.1. Védett benzoészavból (**18b**) kiinduló szintézis

A **18b** oxazolinat irodalmi analógiák alapján állítottuk elő (14. ábra), majd *orto* helyzetben metalláltuk úgy, hogy -50 °C-on tetrahydrofurános oldatban butil-lítiummal reagáltattuk. A fémorganikus intermedierekhez ezt követően szárazjeget adtunk. Feldolgozás után azonban mindössze 34%-os termeléssel nyertük a **19** dikarbonsav-származékot.

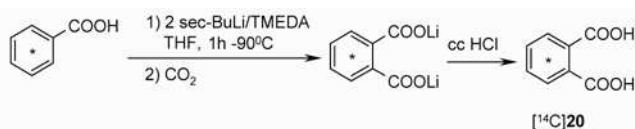


14. Ábra. A **18b** előállítása benzoészavból és metallálása.

A **20** ftálsav előállításához szükség volt a védett ftálsav (**19**) hidrolízisére. A hidrolízist savas (cc. sósav/etanol) és lúgos (tömény NaOH-oldat/etanol, illetve etilén-glikol) körülmények között kíséreltük meg. Etanolos oldatban – mind lúgos, mind savas közegben – a hidrolízis egyáltalán nem ment végbe. Etilén-glikolban 160 °C-on végrehajtva a reakciót, a hidrolízis a VRK-s vizsgálatok szerint 18 óra alatt ugyan lejátszódott, de a ftálsavat (**20**) – az etilén-glikol magas forráspontja és oldhatósági problémák miatt – nem sikerült megfelelő hozammal kinyernünk a reakció-elegyből.

2.2.2. Benzoészav lítiumsójának metallálása

A fenti előzmények után a Mortier és munkatársai¹⁹ által leírt szintézisutat fejlesztettük tovább. A ^{14}C -jelzett benzoészavat tetrahydrofurános oldatban litiáltuk 2,25 ekvivalens mennyiségű *sec*-BuLi/TMEDA (1:1) elegyével úgy, hogy a *sec*-BuLi és a TMEDA tetrahydrofurános oldatához olyan ütemben adtuk a benzoészav tetrahydro-furános oldatát, hogy a belső hőmérséklet -90 °C (± 2 °C) legyen (15. ábra). A reakció első lépésében lítium-benzoát képződik, majd ez a lítiumsó *orto*-helyzetben litiálódik.



15. Ábra. ^{14}C -jelzett ftálsav előállítása benzoészav litiálását követő szén-dioxidos reakcióval.

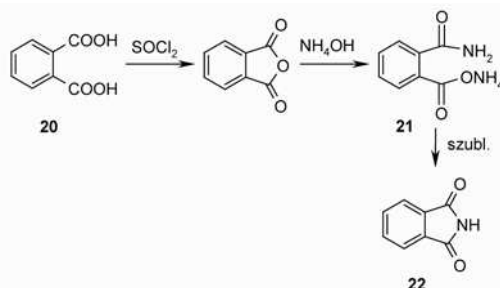
Nagyon fontos a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os reakcióhőmérséklet pontos betartása, mivel e fölött a *sec*-butil-lítium karboxilcsoportra történő addíciója kerül előtérbe, míg $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál alacsonyabb hőmérsékleten a litiálás sebessége lényegesen lelassul. A metallálás időigényét vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy 60-70 percnél hosszabb reakcióidő után nem nő a kinyert termék mennyisége. A reakcióelegyhez szárazjeget adtunk, majd szobahőmérsékletre történő felmelegedés után bepároltuk. A maradékhoz 40%-os nátrium-hidroxid oldatot adtunk, éterrel extraháltuk, majd a vizes fázist pH 1-ig savanyítottuk, a kivált kristályos anyagot szűrtük. A nyers termék egy kevés benzoészavat is tartalmaz. Az oldhatósági próbák szerint a benzoészav diklórmétánban könnyen oldódik, a ftálsav viszont nem. Ennek alapján a nyers terméket porítás után diklórmétánban kevertettük, majd szűrtük, így a **20** terméket 92 %-os kémiai tisztasággal nyertük ki.

2.2.3. Ftálimid (22) előállítása ftálsavból kiindulva

A ftálimid előállítására talált irodalmi módszerek közül mind a ftálsav ammóniumsóból kiinduló, mind pedig a ftálsavanhidriden át vezető utat kipróbáltuk. Ez utóbbit természetesen a 2.2.2. pontban leírt úton készített ftálsavból állítottuk elő. Az anhidrides út előnye, hogy belőle ammóniával félamid keletkezik, így a nitrogén már ebben az intermedierben kovalens kötással kapcsolódik az egyik karbonilcsoporthoz. Az ammóniumsós eljárásnál ugyanis gyors melegítés hatására ammóniavesztéssel ftálsavanhidriddé alakulhat a kiinduló anyag egy része.

2.2.3.1. Ftálimid készítése ftálsavsavanhidrid intermedieren keresztül

A ftálsav tionil-kloriddal kezelve igen könnyen anhidriddé alakul, ezért úgy jártunk el, hogy a ftálsav és tionil-klorid keverékét két órán át forraltuk, majd a tionil-klorid felesleget desztillációval távolítottuk el a termékből (16. ábra).



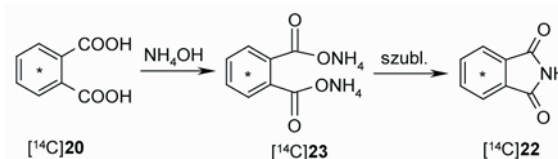
16. Ábra. Ftálimid előállítása ftálsavanhidriden keresztül.

A bepárlási maradékot vizes ammóniával oldódásig melegítettük, majd a vizet szobahőmérsékleten vákuumban ledesztilláltuk a képződött félamid-felsőről (**21**). A gyakorlatilag kvantitatív termeléssel képződött sót ezután $150\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékletű olajfürdőn tartottuk 2 órán át, majd szublimáló feltétet használva atmoszférikus nyomáson kb. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on szublimáltuk a hevítés hatására

képződött ftálimidet (**22**). A szublimátum hófehér csillogó kristályos anyag (78% termelés). A terméket ^1H -NMR és ^{13}C -NMR spektruma alapján is azonosítottuk.

2.2.3.2. Ftálimid készítése ftálsav-diammóniumsóból

A ftálsav etanolos oldatához feleslegben vett ammónium-hidroxid vizes oldatát adva képeztük a sót, majd az oldásereket vákuumban ledesztilláltuk és a kapott fehér száraz porszerű maradékot termikus úton alakítottuk ftálimiddé. Ehhez először két órán át $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os olajfürdőn kevertettük a szilárd sót (**23**, 17. ábra), majd atmoszférikus nyomáson kb. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on szublimáltuk. A 78 %-os termeléssel kapott termék a tiszta imid, amit az ^1H -NMR és ^{13}C -NMR mérések is igazoltak. Ezzel a módszerrel állítottuk elő a ^{14}C -jelzett ftálimidet.



17. Ábra. ^{14}C -jelzett ftálimid előállítása diammónium-ftaláttól (**23**).

Annak eldöntésére, hogy a szintézisben kapott, benzoészavat tartalmazó nyers termékből kiindulva megoldható-e a tiszta ftálimid előállítása, modellkísérleteket végeztünk benzoészav-ftálsav keverékekből kiindulva. Az ammóniumsó képzését és a termikus reakciót a fent leírt módon végeztük. Megállapítottuk, hogy ha a kiindulási keverék 10 %-nyi vagy kevesebb benzoészavat tartalmaz, akkor a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végzett szublimálással kapott termék tiszta, benzoészavamidot nem tartalmaz. Ha azonban 25% benzoészavat tartalmazó keverékből indulunk ki, akkor a szublimátum benzoészavamiddal szennyezett, de a tisztítás oszlopkromatográfiával megoldható.

A kísérletek eredményei alapján tehát a fenilgyűrűben ^{14}C -jelzett ftálimid szintézisére alkalmazott reakciót a következő volt: a benzoészavat *sec*-butil-lítiummal metalláltuk, majd szén-dioxiddal reagáltattuk és a kapott nyers terméket feldolgozás után diklórmétánnal kikevertük. Az így kapott benzoészavtartalmú ftálsavat ammóniumsóvá alakítottuk és termikus úton ftálimidet képeztünk belőle. A szublimátum vizsgálataink szerint egységes, tiszta anyag. A ^{14}C -jelzett ftálimid ^{14}C -jelzett benzoészavra számított össz-termelése 30 %.

3. Összefoglalás

A ^{14}C -jelzett növényvédőszer- és gyógyszerhatóanyagok és intermedierek szintézisében kulcsfontosságú az izotóp-jelzett benzol szelektív funkcionálizálása. A közleményben két, fenilgyűrűben ^{14}C -jelzett célvegyület, a bifenthrin és a ftálimid szintézisén keresztül azt mutattuk be, hogy az irányított metallálás és a keresztkapcsolások (pl. a Suzuki-kapcsolás) hatékony módszerek ^{14}C -jelzett benzolszármazékok előállítására. A bifenthrin ^{14}C -jelzett alkohol-komponensének szintézisében a 3-brom-benzoészav regioszelektív litiálása a kulcs lépés és Suzuki-reakcióval építjük be a B gyűrűt a molekulába. A gyűrűben ^{14}C -jelzett ftálimid előállítása a benzoészav lítiumsó metallálásán keresztül valósítható meg a legjobb eredménnyel.

A közleményben bemutatott ^{14}C -jelzett bifenthrin és ftálimid új, a szakirodalomból eddig nem ismert izotopomerek.

Hivatkozások

1. U.S. Patent Application 83 456 663, 1983; *Chem. Abstr.* **1983**, 106, 156724.
2. U.S. Patent Application 80 168 870, 1980; *Chem. Abstr.* **1982**, 102, 5901.
3. U.S. Patent 4 238 505, 1980; *Chem. Abstr.* **1979**, 98, 72491.
4. WO Patent Application 86 00886, 1986; *Chem. Abstr.* **1986**, 105, 97147.
5. U.S. Patent 4.465 879, 1984; *Chem. Abstr.* **1981**, 101, 191310.
6. U.S. Patent Application 81 265 940, 1981; *Chem. Abstr.* **1981**, 100, 68561.
7. Gohier, F.; Mortier, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2030-2033.
8. Duan, J.; Zhang, L. H.; Dolbier, W. R. *Synlett.*, **1999**, 8, 1245-1246.
9. Bumagin, N. A.; Bykov, V. V. *Tetrahedron*, **1997**, 53, 14437-14450.
10. May, E. L.; Millican, R. C.; Mehler, A. H. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2274-2275.
11. Leaffer, M. A.; Skinner, W. A.; Menn, J. J.; McBain, J. B.; Fancher, L. W. *J. Labelled Comp.* **1967**, 3, 334-338.
12. Brown, R. F. C.; Coulston, K. J.; Eastwood, F. W.; Vogel, C. *Australian J. Chem.* **1988**, 41, 1687-1695.
13. PL Patent Application 81229 625, 1981, *Chem. Abstr.* **1985**, 109, 24512.
14. Nikpour, F.; Kazemi, S.; Shekh, D. *Heterocycles* **2006**, 68, 1559-1564.
15. Peng, Y.; Song, G.; Qian, X. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 1927-1931.
16. Sibi, P.; Miah, A.; Sniekus, V. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 737-742.
17. Gschwend, H.; Hamdan, A.: *J. Org. Chem.* 1975, 40, 2008-2009.
18. Parham, W., Piccirilli, R. M., Paul, M. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1268-1269.
19. Bennetau, B.; Mortier, J.; Moyroud, J.; Guesnet, J.-L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1995**, 10, 1265-1271.

Application of organometallic methods for the synthesis of pesticide intermediates

Selective functionalization of ^{14}C -labelled benzene is an important method for the preparation of isotopically labelled pesticides and medicines or their intermediates. The reported new synthetic methods for the preparation of ^{14}C -labelled bifenthrin and phthalimide demonstrate the usefulness of directed metalation methods and cross-coupling reactions (e.g. Suzuki-coupling) in the preparation of isotopically labelled compounds. In the case of the ^{14}C -labelled bifenthrin synthesis regioselective lithiation of 3-bromobenzoic acid was the key step followed by methyl iodide addition and, in a separate step, Suzuki coupling with phenylboronic

acid (Figure 7). Thus, alcohol [^{14}C]**3** was obtained in satisfactory yield. The targeted ^{14}C -labelled bifenthrin was prepared by the esterification of cyhalotronic acid (**3**, Figure 10).

Synthesis of ^{14}C -labelled phthalimide could be accomplished via regioselective *ortho* metalation of [$\text{U-}^{14}\text{C}$]benzoic acid lithium salt followed by dry ice quenching. The isolated phthalic acid was converted into its ammonium salt. That salt was heated to 300 °C yielding isotopically labelled phthalimide as a sublimated pure product in 30 % yield based on the [$\text{U-}^{14}\text{C}$]benzoic acid.

Izotópmigrációs vizsgálatok a Bodai Aleurolit Formáció kőzetmintáin

LÁZÁR Károly,^{a,*} MÁTHÉ Zoltán,^b MEGYERI János,^a MELL Péter^{a,c} és SZARVAS Tibor^a

^a Izotópkutató Intézet Izotópkalkalmazási Osztály, Konkoly Thege M. út 29 – 33, 1121, Budapest, Magyarország

^b Mecsekérc Zrt, Esztergár L. út 19, 7633, Pécs, Magyarország

^c Nemzetbiztonsági Szolgálat Szakértői Intézet, Budapest 62 Pf. 710/3, 1399, Magyarország

1. Bevezetés

1.1. Előzmények

A címben megjelölt vizsgálatok a nagyaktivitású radioaktív hulladékok, kiégett atomerőművi fűtőelemek végleges elhelyezésével kapcsolatosak. A nagyaktivitású hulladékok elhelyezésénél az egyik alapvető nehézséget a hosszú felezési idejű sugárzó izotópok jelenléte okozza. Az atomerőművi fűtőelemekben a használat során egyrészt a hasadás folyamatában, másrészt neutronbefogással keletkeznek igen hosszú felezési idejű, hosszú ideig sugárzó izotópok. Az első csoportba tartozik pl. a ¹²⁹I, ⁹⁹Tc, a második csoportba a transzurán elemek izotópjai pl. ²³⁷Np, ²³⁹Pu, ^{241,243}Am. A kiégett fűtőelemek feldolgozása („reprocessálása”) során az összetevők egy csoportját újabb hasznosításra ki lehet vonni, de a hosszú felezési idejű fissionális bomlástermékek visszamaradnak. További lehetőség a hosszú felezési idejű izotópok eltávolítására az ú.n. transzmutáció, de ezzel az eljárással is specifikusan csak egy-egy izotóp távolítható el a nagyszámú sugárzó izotóp közül. Azaz a nukleáris energiatermeléssel elkerülhetetlenül együtt jár a hosszú felezési idejű nagyaktivitású nukleáris hulladékok keletkezése. Akármelyik változat is valósul meg, több-kevesebb nagyaktivitású nukleáris hulladék végleges elhelyezéséről szükséges gondoskodni. Az anyagmennyiségek érzékeltetéseként megemlíthető, hogy a Pakson folyamatosan termelt kb. 2 GW energia termelésének éves hozadéka 43 t kiégett fűtőelem. Ennek az anyagmennyiségnek csak néhány ezrelékét teszik ki az említett hosszú felezési idejű sugárzó izotópok (kb. 6 ezrelék a ^{239,240}Pu, ill. 2 ezrelék az egyéb transzuránok mennyisége).¹ Eszerint az erőműben évente összesen mintegy 400 kg hosszú felezési idejű sugárzó transzurán izotóp keletkezik.

A nagyaktivitású nukleáris hulladékok elhelyezésére a jelenleg elfogadott irányelv az, hogy a hulladék elhelyezésének feladatát az energiát termelő atomreaktort üzemeltető országnak kell megoldania. Ez a legtöbb esetben azt jelenti, hogy a keletkező hulladék az ország területén marad. Jelenleg Magyarországon is ez a helyzet. (Régebben, a paksi reaktor működésének első tizenöt éves időszakában a fűtőanyag előállítója visszavette az elhasznált, kiégett fűtőelemeket, így azok visszakerültek a Szovjetunióba). Az elhasznált fűtőelemeket először víz alatt tárolják öt évig, utána a kiégett kazetták léghűtéses átmeneti tárolójába (KKÁT) kerülnek, amelyben előreláthatólag még további ötven évig tartózkodnak, utána kerülhetnének a végleges földalatti tárolóhelyre. A KKÁT 1997-ben kezdte meg

működését – azaz kb. negyven év múlva kellene sort keríteni a végleges elhelyezésre.²

A végleges tároló elkészítéséig rendelkezésre álló idő alatt számos feladat oldandó meg. Számos, a tárolásra perspektivikusan alkalmas kőzetformáció tulajdonságait fel kell mérni, alkalmasságukat különböző kritériumok szerint összehasonlítani. A kiválasztás következő szakaszában az ígértes kőzetek tulajdonságait részletesebben meg kell vizsgálni. Követve a nemzetközi gyakorlatot, Magyarországon is először egy földalatti kutatólaboratórium létesítése előzné meg a végleges létesítmény kialakítását.³

A lehetséges helyszínek előzetes felmérése és vizsgálata megkezdődött. A mecseki uránbánya zárási munkáival egy időben felmerült, hogy az uránt is tartalmazó Kővágószőlősi Homokkő alatti Bodai Aleurolit Formáció is alkalmas lehet a tároló kialakítására. Az uránbánya meglévő infrastruktúráját részben hasznosítva, 1040 m mélységben vágat készült a Bodai Aleurolit Formációban. A vágatból számos kutatófúrást hajtottak, és néhány évig átmenetileg többféle műszert is telepítettek a vágat végén létesített földalatti kutatólaboratóriumban. A működés öt éve alatt nagy mennyiségű információ gyűlt össze – részletes jelentés készült. A jelentés fő megállapítása, hogy „nem merült fel olyan körülmény, ami arra utalna, hogy a Bodai Aleurolit Formáció nem alkalmas nagyaktivitású hulladéktároló létesítésére...”.⁴ Az újabb koncepciók kisebb mélységben történő elhelyezést ajánlanak, a mélységi kutatólaborot megszüntették. Mivel a 700 – 900 m vastagságú Bodai Aleurolit Formáció felszíni elterjedési területe a Ny-Mecsekben 15 km², a várakozások szerint közbülső, 400 – 500 m mélységben is jó eséllyel lesz kialakítható a kutatólaboratórium, ill. a végleges tároló ugyanebben a kőzettestben.

A formáció 245 – 255 millió évvel ezelőtt a felső-perm időszakban, félsivatagi-sivatagi klímán sekélyvízi sóstavi körülmények között keletkezett playa üledékből. A formáció kőzettípusainak (albitos agyagkő, „igazi” aleurolit, albitolit, dolomit, homokkő) fő ásványtani összetevői agyagásványok (meghatározó az illit-muszkovit, mellette klorit és kevés szmektit), földpátok (autigén albit), kvarc, karbonátok (kalcit és dolomit). Az uralkodó kőzettípus az albitos agyagkő, két meghatározó ásványa az illit-muszkovit (35 – 50 %) és az autigén albit (20 – 40 %). A kőzet kemény, vörösbarna színét

* Tel: 1-392-2537; fax: 1-392-2584; e-mail: lazar@iki.kfki.hu

az 5 – 10 % hematit adja. Az agyagásványok nyitott réteges szerkezete előnyös a kationcsere szempontjából. A kőzet porozitása 2 -3 %.^{5,6}

1.2. Izotópmigrációs vizsgálatok

A minősítés szempontjai közül az egyik igen fontos a kőzet tulajdonságainak vizsgálata az izotópmigrációs folyamatok tekintetében. A vizsgálatok során arra keresnek választ, hogy a kőzetvízben migráló izotópok és a kőzetalkotó ásványos összetevők között milyen, a terjedést befolyásoló kölcsönhatások vannak.

A folyamatok leírásának egyik egyszerű szemlélete szerint a repedésekben, pórusokban szivárgó kőzetvíz viszi magával az izotópot, a kőzetvízben az adott pH és potenciálviszonyoknak megfelelő pozitív vagy negatív töltésű hidratált komplexként.⁷ A komplex ionok kölcsönhatnak a kőzettel és a szivárgó kőzetvízhez képest lemaradnak.⁸

Az ennek ennek megfelelő egyenlet:

$$v_{\text{izotóp}}/v_{\text{kőzetvíz}} = 1 / \{1 + K_d \rho [(1 - \varepsilon) / \varepsilon]\} \quad (1)$$

ahol ρ a sűrűség, a porozitás. K_d az u.n. megoszlási hányados.

A K_d a szorpciót jellemzi, azt mutatja, hogy mekkora az aktivitáskoncentráció csökkenés a szorpció folyamán, az eredeti I_0 aktivitáskoncentráció és a szorpciós egyensúly beálltakor mérhető I_e egyensúlyi aktivitáskoncentrációk mérésével számolható:

$$K_d = [(I_0 - I_e) / I_e] (V_L / m) \quad , \quad (2)$$

ahol m a minta tömege és V_L az oldat térfogata.

Ez a közelítés egyszerű és szemléletes, közvetlen kapcsolatot teremt a szorpciós tulajdonságok és az izotópterjedés között. A kőzetek minősítéséhez első közelítésben a fenti két egyenlet alapján végeznek pormintákon méréseket. A kapott adatok azonban a valós körülmények között általában csak korlátozottan érvényesek. Például a valóságban a folyadék/szilárd fázisok aránya egész más nagyságrendben van, a kompakt kőzet porozitása, permeabilitása is más, mint a megőrölt pormintáknál. A valósághoz közelebb álló adatok nyerhetők, ha a kísérleteket valódi kőzetmintákon, pl. fúrómagokon végezzük. Egy ilyen elrendezést, az ú.n. áttörési mérések elvét mutatja a 4. ábra. A hengeres mérőcellát egy, a vizsgálandó kőzetmintából származó fúrómag korong osztja ketté. A cella egyik oldalán a mérendő, hosszú felezési izotópot kis koncentrációban tartalmazó oldat, a másik oldalon pedig izotópot nem tartalmazó kőzetvíz van. Az idő múlásával a vizsgálandó izotóp átdiffundál a kőzet pórusain és aktivitása az eredetileg csak inaktív kőzetvízben is mérhető lesz. Az ezt leíró egyenlet:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{AD_{\text{eff}}}{VL} t - \frac{\alpha AL}{6V} \quad , \quad (3)$$

ahol $C(t)$ az eredetileg inaktív cellában t időben megjelenő aktivitáskoncentráció, C_0 a mérőcella másik oldalán az eredeti aktivitáskoncentráció. A a minta teljes keresztmetszete,

amin keresztül a migráció történik, L a minta vastagsága, V a mérőcella egy-egy cellafelének a térfogata. A kőzettel való kölcsönhatás erősségét mutatja az α , az ú.n. kőzet-kapacitás faktor - annál nagyobb, minél inkább kölcsönhat a vándorló ion a kőzettel (pl. szorpció, vagy a kőzetben lejátszódó egyéb, pl. redox folyamatban). Az egyenlet segítségével meghatározható a fontos paraméter, az effektív diffúziós állandó, D_{eff} . A mérés során a cella két tételéről időnként kismennyiségű mintát vesznek, és meghatározzák az izotópok aktivitáskoncentrációit. A mérések legegyszerűbben akkor értékelhetők ki, ha C_0 a mérés folyamán nem változik jelentősen. Ez általában az áttörés kezdeti szakaszában teljesül, ekkor a koncentrációnövekedés időben arányos az effektív diffúziós állandóval.

Az ilyen típusú mérések már sokkal inkább jellemzik a valódi viszonyokat. A sugárzó izotópok használata azért előnyös, mert kis koncentrációban használhatók, a mérés nem változik meg a kőzetvíz koncentráció, ionerősség, pH viszonyai. További előny, hogy a mérés áramlásmentes körülmények között történik (az (1) egyenlet kiindulási alapfeltevése, a kőzetvíz szivárgásra való tekintet nélkül).

1.3. A vizsgálatok első, megalapozó szakasza és az újabb célok

Bodai Agyagkő Formációból származó minták izotópmigrációs vizsgálatába már az első, 1995 – 1998 közötti periódusban bekapcsolódtunk, az 1040 m mélységben megnyitott vágatból indított fúrásokból származó minták vizsgálatával. A mintákon végeztünk szorpciós (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{125}I) és migrációs – diffúziós (^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{125}I) vizsgálatokat is. A várakozásoknak megfelelően a Sr és a Cs kisebb-nagyobb mértékben szorbeálódott, a legnagyobb effektív diffúziós állandót a ^{125}I esetén kaptuk. Az áttörési mérések mellett egyéb kísérleti elrendezéseket is használtunk. A különböző kísérleti elrendezésekben kapott eredmények egy nagyságrendben belül voltak, $D_{\text{eff}, \text{jód}} \approx 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ adódott. Érdemes megemlíteni, hogy az áttörési méréseknél a (3) egyenlet α kapacitásfaktorára 1.27 adódott, ami a jód és a kőzet bizonyos kölcsönhatását mutatja. Ezt a kölcsönhatást redox folyamatoknak tulajdonítottuk, feltételezzük, hogy a jódionok egy része elemi jódá oxidálódott. (A kapcsolódó redukciós folyamat lehet pl. $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.)

A munka első periódusában a vizsgálatokkal részt vettünk egy nemzetközi (NAÜ által koordinált) komplex projektben, a mi feladatunk az agyagos kőzetek sajátosságainak elemzése volt. A projekt eredményeiről beszámoló is készült.⁸ Mind a szorpciós, mind a migrációs mérések eredményeit feldolgoztuk külön-külön alaposabban és közleményekben is leírtuk.^{9,10}

A vizsgálatok eredményeiből az a következtetés is adódott, hogy ha előzetes becslésként az izotópterjedés felső határának várható értékét szeretnénk megtudni, akkor anionos komponensek terjedését érdemes vizsgálni. Így újabb vizsgálatainkhoz a $^{99}\text{TcO}_4^-$ és $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ anionokat választottuk ki. A technécium széles pH és potenciáltartományban TcO_4^- anionként stabilis, a hidrogénkarbonát anionok $6 < \text{pH} < 10$ között stabilisak, 10 feletti pH értékeknél a karbonát anion stabilis.⁷ Továbbá érdemes kísérletileg közvetlenül azt is összehasonlítani, hogy a viszonylag gyorsan terjedő anionok terjedési sebessége hogy viszonylik a víz öndiffúziójának

sebességéhez az adott kőzetmintákban. Ezért megmértük a víz öndiffúziójának sebességét triciált vízzel (HTO) is.

Az említett anionok ill. HTO effektív diffúziós állandóját mértük mind nagyobb (~ 1040 m), mind közepes (570 m) mélységből származó mintákon.

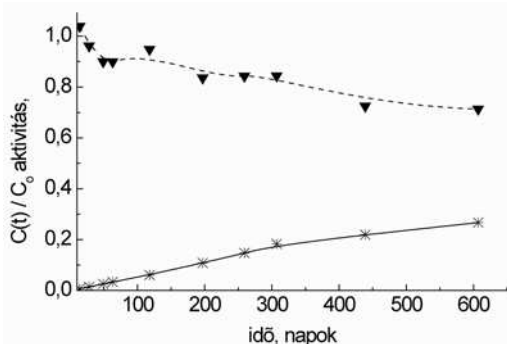
Újabb vizsgálataink is beépülnek nemzetközi projektekbe – nevezetesen az EURATOM izotópmigrációs folyamatokat vizsgáló Európai Unió projektjeibe. A projektek részletesen vizsgálták a nagyaktivitású nukleáris hulladékok elhelyezésére perspektivikusan alkalmas agyagos kőzetek tulajdonságait (Callovo-Oxfordian – Franciaországban, Opalinus Clay – Svájcban, ill. Boom Clay – Belgiumban). A tanulmányozásba bevont agyagos kőzetek sajátosságainak körét lehetett a Bodai Aleurolit Formáció (BAF) tulajdonságaival bővíteni. Nevezetesen a BAF a tanulmányozott kőzetek közül a legidősebb (~ 260 millió év) átalakulási folyamataiban (diagenézis) a BAF volt kitéve a legmagasabb hőmérsékletnek (~ 200 °C), és a BAF további különlegessége, hogy lúgos-oxidatív körülmények között képződött, míg a másik három formáció kialakulása során több-kevesebb redukív hatásnak is ki volt téve.^{5,6}

2. Eredmények

Számos, különböző helyről származó mintán vizsgáltuk a $^{99}\text{TcO}_4^-$ és $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ anionok ill. a triciált víz áttörését. A vizsgált kőzetminták a BAF különböző zónáiból származnak (1040, ill. 570 m mélységből). Az adott zónák kialakulása részben eltérő körülmények között zajlott, ennek megfelelően a minták ásványi összetétele is többé-kevésbé eltérő. Az eltérő ásványi összetétel azonban nem volt jelentős hatással a vizsgált izotópok migrációjára, az egyes minták között legfeljebb néhány-szoros eltérés mutatkozott D_{eff} értékében. Példaként egy-egy áttörési görbét mutatunk be a vizsgált radioizotóponként.

2.1. Technetát ($^{99}\text{TcO}_4^-$)

A TcO_4^- a környezetével legkevésbé kölcsönható anion, az 1. ábrán ennek egyik áttörési görbéje látható. A mérés a kőzetvíz eredeti, pH = 8-as közegében történt.



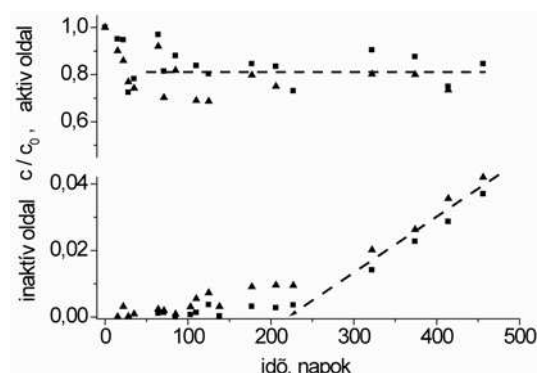
1. Ábra. A $^{99}\text{TcO}_4^-$ aktivitása az eredeti oldatban (felső görbe), ill. „áttörés” az eredetileg inaktív oldalon (alsó görbe)

Látható, hogy nincs jelentősebb kölcsönhatás, a (3) egyenlet α kapacitásfaktorának értéke 0-hoz közeli. Az első

időszakban kb. 10 %-os aktivitáscsökkenés tapasztalható az eredetileg inaktív oldalon. Az alsó görbén az első 300 napon látható intenzitásnövekedésből (áttörésből) számított D_{eff} értéke $4,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.2. Hidrogénkarbonát és karbonát ($\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$, CO_3^{2-})

A BAF kőzetvíze eredetileg 0,013 mól/L koncentrációban tartalmaz hidrogénkarbonát anionokat. Ehhez képest elhanyagolható mennyiségű kémiai koncentrációnövekedést okozott a méréshez hozzáadott $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$. A pH = 8-as kőzetvízben mért áttörési görbe hasonló az 1. ábrán bemutatotthoz. Ennél az anionnál végeztünk mérést pH = 12 értéknél is, modellezendő a nagyaktivitású hulladéktároló egyik műszaki gátja, a betonköpeny és a kőzetvíz kölcsönhatásakor bekövetkező pH növekedést. Ekkor a 2. ábrán látható áttörési görbét kaptuk.

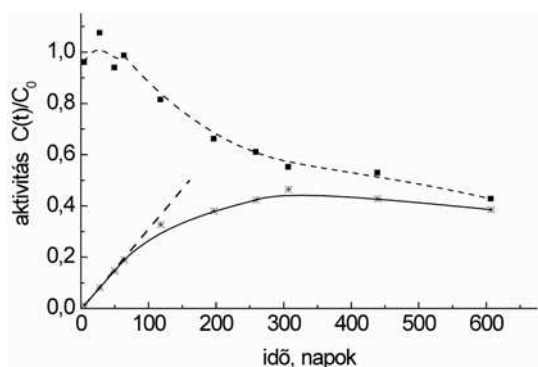


2. Ábra. A $\text{H}^{14}\text{CO}_3^{2-}$ pH = 12-es kőzetvízben mért áttörési görbéje. (A ■ és ▲ karakterek két különböző mintával végzett mérések pontjait jelölik.)

Az ábra alsó görbéje 220 napos tengelymetszetéből a (3) egyenletben az α kapacitásfaktor értékére 1,1 adódik. Ez a kőzettel való erős kölcsönhatást mutatja. Az ábra alsó, áttörési görbéjét összehasonlítva az ugyanazonokon a mintákon pH = 8-nál talált görbékkel, amelyeken már nem sokkal a mérések megkezdése után megkezdődik az egyenletes áttörés, látható, hogy a pH változtatásnak jelentős hatása van. A két áttörési görbe közti különbséget a $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ egyensúllyal magyarázzuk, a magasabb pH-n az egyensúly jobbra tolódik. A jelenlevő CO_3^{2-} ionok valószínűleg részt vesznek a kőzet karbonát fázisával lejátszódó izotópcseré folyamatban: $^{14}\text{CO}_3^{2-} \text{ (oldat)} + \text{CO}_3^{2-} \text{ (dolomit)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} \text{ (oldat)} + ^{14}\text{CO}_3^{2-} \text{ (dolomit)}$. Az ábrán a 220 nap utáni áttörés meredekségéből a D_{eff} értékére $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ adódik a (3) egyenlet alapján.

2.3. Triciált víz (HTO)

Triciált vízzel mérve gyorsabb az áttörés folyamata. Egy ilyen mérés görbéit mutatjuk be a 3. ábrán. Mint az ábrán látható, HTO-val az áttörés sokkal gyorsabb – a két térfél között a triciált víz kb. egy év alatt már egyenletesen oszlik el. Az első két hónap mérési adatai alapján a kezdeti meredekségből még jól meghatározható a D_{eff} értékére az előbbieken ismertetett anionos komponensek effektív diffúziós állandójához képest kb. egy nagyságrenddel nagyobb érték, $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ adódik.



3. Ábra. A víz öndiffúziója HTO áttörésével mérve. Az aktivitások változása a mérőcella két téréfén: az aktív oldal (felső görbe) és az eredetileg inaktív oldal (alsó görbe). Az ábrára rajzolt egyenes az első négy mérési pont alapján meghatározott meredekség.

3. Diskusszió

A két vizsgált anionos migráló komponens, a $^{99}\text{TcO}_4^-$ és a $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ nem lép jelentős kölcsönhatásba a BAF ásványi komponenseivel a kőzetvízre természetes körülmények között jellemző pH=8-as közegben. Erre egyrészt abból következtetünk, hogy az effektív diffúziós állandó értékei nem nagyon különböznek a különböző helyekről származó mintákat összehasonlítva. Másrészt az áttörési görbék nagyrészt $t = 0$ időpont körül indulnak, a (3) egyenletben α értéke 0-hoz közeli. A $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ migrációjánál a pH = 12-es közegben valószínűleg fellép az izotópcsera az oldat karbonát anionjai és a kőzet karbonátos komponensei között, ahogy erre a (3) egyenlet α kapacitásfaktora 1,1-es értékéből következtetünk.

A látszólagos diffúziós állandó, D_a értéke is becsülhető az effektív diffúziós állandó és a porozitás ismeretében. A Bruggeman egyenlet szerint¹¹

$$D_a \approx D_{\text{eff}} / \sqrt{\varepsilon} \quad (4)$$

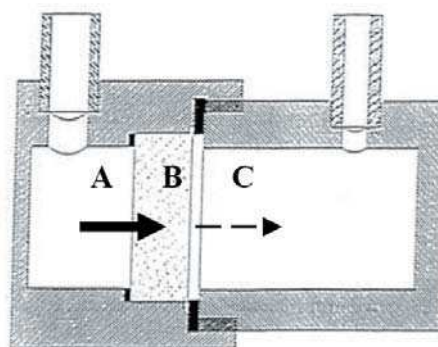
ahol ε a porozitás. Néhány kiválasztott mintánk pórusméret-eloszlását a közös EU projekt keretében megvizsgálták mikro-autoradiográfias módszerrel. Átlagos pórusméretnek < 3 nm, porozitásnak 2.57 % adódott¹². Így a Bruggeman egyenlet alapján a $^{99}\text{TcO}_4^-$ és $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ anionokra az előbbiekben bemutatott $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű effektív diffúziós állandó átszámításával egy nagyságrenddel nagyobb, $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ látszólagos diffúziós állandó adódik. Ez a diffúziós állandó valószínűleg alulbecsült érték, u.i. nem biztos, hogy a 2,6 %-os porozitásnál a pórusok mindegyike több oldalról is átjárható a migráló komponensek számára (azaz az „effektív” ε kisebb, D_a nagyobb a (4) egyenletben). Továbbá az agyagalkotó ásványok szemcséinek felületén kialakulhatnak hidratált rétegek, melyekben a diffúzió korlátozott. Ez ε effektív értékének további csökkenését, azaz D_a további növekedését jelenti. A valóságban az anionok látszólagos diffúziós állandója így valószínűleg $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ értékhez közelít. Érdemes ezt az értéket összehasonlítani az ionok vizes közegű elektrolitokban mérhető öndiffúziós állandójával, melynek értéke $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.¹³ A különbség kisebb, mint egy nagyságrend. Ez is azt mutatja, hogy a migráció során a vizsgált anionos komponensek jelentősebb kölcsönhatás nélkül vándorolnak a kőzet rendelkezésre álló pórusain keresztül a kőzetvízes közegben.

Egyszerűsített becslés is tehető a migrációs távolságra a mért D_{eff} értékek alapján. Példaként százezer évet véve a nagyaktivitású hulladéktárolók üzemidejének, az egyszerű $x = \sqrt{Dt}$ közelítést alkalmazva és a $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ diffúziós állandót használva az x migrációs távolságra ~ 1,8 méter adódik. Azaz, ha a kőzetvíz nyugalomban van, a vizsgált anionos komponensek százezer év alatt kevesebb, mint 2 métert vándorolnak a formáció agyagos jellegű kőzeteinek pórusaiban. Ahogy a bevezetésben is már részleteztük, a kőzettel való kölcsönhatások csökkentik a migrációsebességet, vagyis az előbbi, 1,8 méteres becsült távolságérték valószínűleg egyben felső határnak is tekinthető.

A BAF mintákon elvégzett vizsgálatok és bemutatott eredmények mindenképpen csak kezdetieknek tekinthetők. A nagyaktivitású hulladéktárolók szempontjából szóba jöhető említett egyéb szilárd agyagos kőzetek (Callovo Oxfordian, ill. Opalinus) vizsgálati eredményei széles körben hozzáférhetőek^{12,14} – ezekből valószínűleg igen sok analógia hasznosítható a BAF kőzetek tekintetében, de ezek valószínűleg csak az elvégzendő vizsgálatok egy részét helyettesíthetik majd. Az agyagos kőzetekben lejátszódó migrációs folyamatok tanulmányozásának új szempontjai is felmerültek időközben – nemrég kezdődött egy újabb EU koordinált projekt, amely kifejezetten a redox folyamatok izotópmigráció folyamatára gyakorolt hatásait tanulmányozza - ez a projekt is támogatja a BAF minták ilyen szempontból történő vizsgálatát. (U.i. a BAF réteges szerkezetű agyagásványai tartalmaznak vas ionokat, ezeken könnyen lejátszódhat a $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ redox folyamat.)

4. Kísérleti rész

A kísérletekhez használt mérőcella sematikus rajza a 4. ábrán látható.



4. Ábra. A mérésekhez használt áttörési cella sematikus vázlata. A: a mérendő aktív izotópot is tartalmazó kőzetvíz, B: a kőzetminta, C: a kísérlet kezdetén inaktív kőzetvíz.

A kísérleteket kétféle, 47 és 64 mm átmérőjű fűrómaggal végeztük, ennek megfelelően készültek a hengeres mérőcellák is. A kisebb cellában egy-egy oldat térfogata kb. 90, a nagyobb cellában 170 ml volt. A fűrómag szeletek vastagsága kb. 8 mm. A nyomjelzéshez kb. 6 MBq $^{99}\text{TcO}_4^-$ oldatot adtunk a kőzetvízhez – ez megfelelt kb. $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ koncentrációnak. A ^{14}C jelzést kb 8 MBq $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ hozzáadásával, majd az eredeti (HCO_3^- ionokat is tartalmazó) kőzetvíz pH-ja beállításával végeztük. A

HTO aktivitása 10 MBq volt. Egy-egy méréshez a cellák két oldaláról 20 – 20 mikroliter mintát vettünk – és ezek aktivitását mértük folyadékszintillációs detektorral.

A vizsgált kőzetminták fő összetevői az albit és az agyagásványok (klorit, illit/muszkovit), kisebb mennyiségben hematit, kalcit/dolomit. A kőzetvíz fő kationos komponense Na^+ , anionos komponense a HCO_3^- (kb. 0.013 mol /L) és kevesebb szulfát.

A minták és a mérések részletesebb leírásai megtalálhatók az említett FUNMIG reportokban.^{12,14}

Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton is megköszönik az RHK Kft hozzájárulását a Bodai Aleurolit Formációból származó minták felhasználásához. A szerzők köszönetüket fejezik ki az EU FP6 FUNMIG IP 516514-es és FP7 ReCosy CP 212287-es keretprogramokból származó támogatásért, mely a kísérletek elvégzését lehetővé tette.

Hivatkozások

1. Lakosi László közlése. Hasonló átlagos adatok találhatóak a www.whatisnuclear.com honlapon.
2. Ormai, P.; *Nemzetközi és hazai törekvések a radioaktív hulladékok biztonságos kezelésére és elhelyezésére*, RHK Kht, 2003.

Studies on migration of radionuclides in Boda Claystone samples

Preliminary screening studies revealed that the Boda Claystone Formation is a perspective host rock for disposal of high level nuclear waste in Hungary. As a part of the preliminary evaluation, measurements on migration of various radionuclides have also been performed.

Migration of anionic radionuclides has been studied in borecore samples of Boda Claystone. The values of effective diffusion constants, D_{eff} have been determined for $^{99}\text{TcO}_4^-$ and $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ anions, and for tritiated water, HTO as well, from break-through experiments. The measurements have been evaluated by using Eq. (3). Samples were collected from different depths (540 and 1040 m), and consequently, their compositions were slightly different. In

3. *A hosszú élettartamú, nagy aktivitású hulladékok végleges elhelyezésének előkészítése*, www.rhk.hu/tevekeny/jovo4.htm
4. Bárdossy, Gy.; *A radioaktív hulladék hazai elhelyezésének földtudományi alapjai* (Székfoglalók a Magyar Tudományos Akadémián) MTA, 1999.
5. Árkai, P., Balogh, K., Demény, A., Fórizs, I., Nagy, G., Máthé, Z.; *Acta Geologica Hungarica*, 2000, 43, 351-378.
6. R. Varga, A., Szakmáry, Gy., Raucsik, B., Máthé, Z.; *Acta Geologica Hungarica*, 2005, 48, 49-68.
7. Brookins, D.G.; *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer, Berlin 1988.
8. Lázár, K.; in: *Extrapolation of short term observations to time periods relevant to the isolation of long lived radioactive waste*, IAEA-TECDOC-1177, IAEA, Wien, 2000, p. 57-61.
9. Mell, P., Megyeri, J., Riess, L., Máthé, Z., Csicsák, J., Lázár, K.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2006, 268, 405–410.
10. Mell, P., Megyeri, J., Riess, L., Máthé, Z., Hámos, G., Lázár, K.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2006, 268, 411–417.
11. Rose, D.A.; *Brit. J. Appl. Phys.*, 1963, 14, 256-264.
12. Lázár, K., Megyeri, J., Szarvas, T., Parneix, J-C., Máthé, Z.; in *3rd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project „Fundamental Processes of Radionuclide Migration” - 6th EC FP IP FUNMIG*, ed: Buckau, G., Kienzler, B., and Duro, L., *NDA Report*, 2008, 185 – 190.
13. Erdey-Grúz, T., Schay, G., *Elméleti Fizikai Kémia, III. köt.*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1962.
14. Lázár, K., Megyeri, J., Máthé, Z.; in *2nd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project „Fundamental Processes of Radionuclide Migration” - 6th EC FP IP FUNMIG*, ed: Buckau, G., Kienzler, B., and Duro, L., *SKB TR-07-05*, 2007, 201 – 205.

spite of the different compositions, the values of the D_{eff} obtained for $^{99}\text{TcO}_4^-$ and $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ were in the same order, $\sim 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The diffusion of tritiated water was faster with an order of magnitude.

Considering these values of D_{eff} two points are worth mentioning:

- (1) These values are close to the self diffusion constants of anions in aqueous media, i.e. these studied anionic species migrate through the samples without noticeable interaction with the rock.
- (2) An approximate estimation can be done for an upper limit of migration distance of these non-interacting species during a proposed operation time span of a high level nuclear waste repository, $\sim 1.8 \text{ m}$ distance is estimated for hundred thousand years (provided there is no flow or filtration of ground water).

Nikkel-molibdén-oxid katalizátorok kénfelvétele és hidrodeszulfuráló aktivitásuk

TÉTÉNYI Pál*, OLLÁR Tamás, SCHAY Zoltán, SZARVAS Tibor és TELLINGER Olga

MTA Izotópkutató Intézet Felületkémiai és Katalízis Osztály, Konkoly Thege Miklós út 29-33. 1525 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A kobalt- és nikkel-molibdén-oxid katalizátorokat széleskörűen alkalmazzák és kutatják szerkezetüket, működési mechanizmusukat a hidrodeszulfuráló (HDS) folyamatokban.¹⁻⁴

Korábbi munkáinkban⁵⁻⁷ beszámoltunk a Ni, illetve Co promótort tartalmazó Al_2O_3 hordozós MoO_x (NiMo ill. CoMo) katalizátorok ciklohexán dehidrogénező és HDS aktivitása között tapasztalt korrelációról: A ciklohexán dehidrogénezést alacsony (<598 K) hőfokon katalizáló minták HDS aktivitása szulfidált állapotban sokkal nagyobb volt, mint a ciklohexán dehidrogénezést csak magas hőmérsékleten katalizáló mintáké. A Ni, NiMo Pt, Co és Pt-Co katalizátorok aktivitás szerinti sorrendje is azonosnak adódott a ciklohexán dehidrogénezésben és a tiofén konverziójában.^{5,8,9} Korreláció mutatkozott a ciklohexán hidrogénezés és a tiofén HDS között is;¹⁰ e két reakció aktív centrumainak energia szerinti eloszlása azonosnak bizonyult.^{3, 11}

Jól ismert¹², hogy a ciklohexán \rightarrow benzol átalakulást 623K alatti hőmérsékleten csak bizonyos, zérus vegyérték állapotú fémek (pld. Co, Ni, Pt) katalizálják. Ezek felületi koncentrációja is meghatározható a minta ciklohexán dehidrogénező aktivitásának mérésével.¹³ Jelenlétük a redukált minta felületén előnyösen hat a szulfidálás során kialakuló felületi szerkezetre,¹⁴ ezzel magyarázható a ciklohexán dehidrogénezés és a HDS aktivitás közötti korreláció.

Az irodalmi adatok nem egyértelműek az Ni:Mo atomarány és a HDS aktivitás közötti korreláció tekintetében sem. Bizonyos adatok¹⁵ maximális HDS aktivitást mutattak a nikkel és molibdén atomok számarányának ~0.35 értékénél (a továbbiakban 0.35 Ni/Mo atomarány) más, újabb eredmények² viszont a HDS aktivitás növekedését mutatták az ezt meghaladó mértékű Ni/Mo arányoknál.

Az erős katalizátor-kén kölcsönhatásnak – az irreverzibilis kénfelvétel nagyságával (S_{irr}) jellemzett mértéke valószínűleg befolyásolja a katalizátor HDS aktivitását. Az eddigi vizsgálatok során viszont nem mutatkozott egyértelmű korreláció¹⁶⁻¹⁸ a katalizátorok HDS aktivitása és S_{irr} között. Így felvetődhet, hogy a HDS aktivitás mértékét – a ciklohexán dehidrogéneződéséhez hasonlóan – a tiofén adszorpció során felhasadó C–H kötés(ek) disszociációjának sebessége határozza meg.

Mindez indokolta egy szisztematikus vizsgálat elvégzését: öt, analóg módon készített, különböző kémiai összetételű

katalizátor minta HDS aktivitásának összehasonlítását izotóp nyomjelzés és Auger elektron spektroszkópia (AES) útján mért kénfelvételi készségükkel és – redukált formában – ciklohexán dehidrogénező aktivitásukkal

E vizsgálatok alapvető célja a következő kérdések megválaszolása volt:

- van-e egyértelmű korreláció a katalizátorok irreverzibilis kénfelvételének mértéke és HDS aktivitásuk között? Ez bizonyítaná a katalizátor és a kén közötti kölcsönhatás, a C–S kötésfelhasadás jelentős szerepét a HDS folyamat mechanizmusát meghatározó folyamatok között – a C–H kötésfelhasadás esetleges szerepének kizárása nélkül;
- milyen mértékig párosul a nikkel+molibdén tartalmú katalizátorok HDS aktivitásának növekedése a Ni és Mo atomok arányának és felületi koncentrációjuknak növekedésével? Tapasztalható-e maximális HDS aktivitás bizonyos Ni:Mo aránynál és – ha igen – mennyire játszik szerepet ebben a kén-felvételében résztvevő felületi az aktív helyek koncentrációja, illetve a katalizátor–szubsztátum kölcsönhatás erőssége?
- azonos-e a ciklohexán konverzió és a tiofén hidrodeszulfurálás aktív centrumainak energia szerinti eloszlását jellemző paraméterek értéke, hasonlóan a tiofén HDS és a ciklohexán hidrogénezés esetében tapasztaltakhoz^{3, 11}.
- vonhatók-e le bizonyos következtetések az aktiválási energia értékek alapján a hidrodeszulfurálás aktív helyeinek szerkezetére vonatkozóan? Azonos aktiválási energia értékek az összes NiMo katalizátor esetében a HDS helyek azonos szerkezetére utalhatnak.

2. Kísérleti eljárások

2.1. Katalizátorok

A vizsgálatokat öt különböző összetételű, azonos γ -alumínium-oxid (fajlagos felület 212 m²/g) hordozós katalizátor mintával végeztük: Ni/ Al_2O_3 , (Ni12) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, (Mo12) és három, a nikkel és molibdén atomokat (atomok számát) különböző (0.15, 0.35 és 0.6) hányadban tartalmazó NiMoO_x/ Al_2O_3 katalizátorral. [Utóbbiak jelölése NiMo(0.X), melyben 0.X a megfelelő atomhányadot mutatja] A minták készítési módjának részletes leírását előbbi közleményünk,¹⁹ összetételüket, nitrogén adszorpcióval meghatározott fajlagos felületüket az 1. Táblázat tartalmazza. A Táblázat

*Tel: (1) 395-9229; fax: (1) 392-2553; e-mail: tetenyi@iki.kfki.hu

összehasonlításul egy-egy régebben vizsgált¹⁸ $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mo-2) és $\text{NiMoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NiMo-2) mintára vonatkozó adatokat is tartalmaz. Ezek – egy másik ($180 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű) γ -alumínium-oxid hordozóval – a $\text{NiMo}(0.X)$ mintákkal analóg módon készültek.

A minták felületi összetételét röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) módszerrel KRATOS XPSAM 800 spektrométerrel határoztuk meg 120 W X-sugárzás energiával¹⁹. A mintákat I (kalcinált 773 K), II (in situ hidrogénezett 673 K) és III (ex-situ, 673 K hőmérsékleten szulfidált) állapotban analizáltuk.

2.2. Kénfelvétel mérése

A katalizátor-minták által felvett kén mennyiségét izotóp-nyomjelzéses módszerrel, ^{35}S izotóppal jelzett kénhidrogénnel (a továbbiakban H_2^*S) mértük.¹⁶⁻¹⁸ A kénfelvétel H_2 és m_{so} számú H_2^*S molekula $\sim 1:1$ arányú, I_0 radioaktivitású elegy cirkulációja útján ment végbe $\sim 53 \text{ kPa}$ (400 torr) össznyomáson, 673 K hőmérsékleten. Az elegy radioaktivitásának változását szcintillációs átváramlásos detektorral követtük;¹⁹ konstans értéket (I_1) a radioaktivitás általában $20'$ után ért el. E mérések részleteit ld. előbbi¹⁷⁻²⁰ közleményeinkben.

A cirkuláció során a katalizátor által felvett összes kén mennyiségét (S_{total}) a következő kifejezés adja meg:¹⁸

$$S_{\text{total}} = m_{\text{so}} (1 - I_1/I_0) \quad (1)$$

A rendszer evakuálása és ~ 20 perces vákuumos kezelés hatására a $\text{H}_2^*\text{S}/\text{H}_2$ elegy cirkulációja során adszorbeált kén reverzibilis része elhagyja a minta felületét¹⁸. Az eredeti összetételű gázelegy ezután megismételt cirkulációja és az újbóli H_2^*S felvétel eredményeként beálló standard radioaktivitás értékből (I_2) számítható a reverzibilisen felvett kén mennyisége:

$$S_{\text{rev}} = m_{\text{so}} (1 - I_2/I_0) \quad (2)$$

Az irreverzibilisen kötött kén mennyiségét a két érték különbsége:

$$S_{\text{irr}} = S_{\text{total}} - S_{\text{rev}} \quad (3)$$

adja meg. A vákuumban kezelt nikkelt tartalmú minták radioaktivitásának folyadék-szcintillációs módszerrel szoba hőmérsékleten végzett közvetlen mérése útján kapott S_{irr} érték jól egyezett a (3) egyenlet alapján a $\text{H}_2^*\text{S}/\text{H}_2$ elegy radioaktivitásának csökkenéséből számított értékkel.¹⁸ Az egyezés a két mérési eljárás megbízható volta mellett mutatja azt is, hogy e mintákról az adszorpció hőmérsékletén a teljes S_{irr} mennyiség deszorbeálódott a vákuumos kezelés hatására. A nikkelt nem tartalmazó (Mo12) minta esetében azonban a szilárd fázisban mért radioaktivitás alapján számított S_{irr} $\sim 17\%$ -kal kisebb volt a gázfázisú eljárásban mért értéknél. A Mo12 minta által irreverzibilisen kötött kén egy része tehát csak az adszorpció hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódott.

2.3. Katalitikus mérések

A katalitikus mérések végzésére mikrokatalitikus impulzus rendszert alkalmaztunk. A katalizátorok készítésének és a mérések kivitelezésének módját részletesen ismertetik az előző közlemények.²⁰⁻²³ A tiofén áramlási sebesség (F_1) és a HDS konverzió sebessége (m_{TH}) közötti korrelációra vonatkozó adatok bizonyították,¹⁶ hogy impulzus rendszerben a reakció kinetikája a Balandin-Frost típusú egyenlettel¹²:

$$F_1 \ln(1 - m_{\text{TH}}/F_1)^{-1} = \alpha + \beta m_{\text{TH}}/F_1 \quad (4)$$

írható le, melyben

$$\alpha = k_{\text{TH}}/\Sigma v_{z_i} \quad (5a); \text{ és } \beta = (\Sigma v_{z_i} - 1)/\Sigma v_{z_i} \quad (5b)$$

ahol k_{TH} a reakció sebességi állandója, $z_i = b_i/b_{\text{TH}}$, b_i és b_{TH} : rendre a reakciótermékek és a tiofén adszorpciós egyensúlyi állandói, v_i : a megfelelő sztöchiometriai együttható. A különböző katalizátorokon végzett, tiofén HDS mérések útján meghatározott¹⁶ β állandó értéke – sok más esethez hasonlóan – ~ 1 -nek adódott, aminek nyilvánvaló oka, hogy $\Sigma v_{z_i} \gg 1$. A reakció látszólagos sebességi állandóját (k'_{TH}) a

$$k'_{\text{TH}} = F_1 \ln(1 - m_{\text{TH}}/F_1)^{-1} - m_{\text{TH}}/F_1 \quad (6)$$

egyenlettel számítottuk melyben $k'_{\text{TH}} = \alpha$ (ld 5a)

Irodalmi adatok szerint¹² fémkatalizátorokon a ciklohexán és benzol, illetve a metil-ciklohexán és toluol adszorpciós együtthatóinak értéke általában egyenlő, így z_B és $z_T = 1$. Ennek alapján a ciklohexán dehidrogénezés látszólagos sebességi állandója fémeken a következő egyenlettel számítható:

$$k'_{\text{CH}} = F_1 \ln(1 - m_{\text{CH}}/F_1)^{-1} \quad (7)$$

A tiofén HDS és a ciklohexán konverzió látszólagos aktiválási energia értékeit (ε'_{TH} , ill. ε'_{CH}) a (4) ill. (6) egyenletekkel számított k'_{TH} ill k'_{CH} értékek hőmérsékletfüggése alapján határoztuk meg az 573 - 673 K , ill. 573 - 623 K hőmérséklet tartományban.

3. Eredmények

3.1. Katalizátor adatok

Az előző pontban felsorolt 7 katalizátor összetételére, fajlagos felületére és XPS vizsgálatának eredményeire vonatkozó adatokat az 1. Táblázat tartalmazza. A fajlagos felületre vonatkozó adatok mutatják, hogy molibdén-oxid hozzáadása jelentősen csökkenti az alumínium-oxid felületét, aminek nyilvánvaló oka a pórusok jelentős részének elzáródása. Ni hozzáadása 60% -os atomi arányban az Mo-12 és Mo-2 mintákhoz ezek felületének azonos arányú (16 - 17%) felület növekedését eredményezi. Ugyanez volt tapasztalható²⁴ kobaltnak az Mo-2 mintához (CoMo-2) adásánál is.

Az XPS adatok azt mutatják, hogy a kalcinált mintákban – a $\text{NiMo}(0.15)$ kivételével – a felületi régióban az Mo:Al arány meghaladja a minta összetételének megfelelő arányt.

(Felületi régió alatt az XPS módszer „referencia tartományát” értjük, amely NiMo-2-vel végzett vizsgálataink szerint²⁴ mintegy 3-4 réteget tesz ki). A magas felületi Mo:Al arány összhangban van az irodalmi adatokkal, melyek szerint^{25,26} a

viszonylag kis arányú (<20%) molibdén-oxidot tartalmazó mintákban közel unimolekulás MoO_x réteg képződik az alumínium-oxid felületen.

1. Táblázat. A katalizátorok fajlagos felülete, tömbi és felületi összetételük.

Katalizátor	Tömbi összetétel			Felület (m ² /g)	Kezelés*	Felületi összetétel					
	Mo	Ni	Al			[Fém-komponensek atomaránya(%)]					
						(10 ¹⁷ at./mg)	Ni/Al	Ni/Mo	Mo/Al	S/Al	Ni ^o /ΣNi
Mo12	5.03	-	106	155	I		-	8.8	-	-	0
Mo12					II		-	8.3	-	-	25
Mo12					III		-	5.9	8.3	-	56
Mo-2 ¹⁷	5.30	-	101		I		-	6.0	-	-	0
					II		-	4.5	-	-	38
					III		-	4.2	4.2	-	55
NiMo(0.15)	5.03	0.75	105	172	I	1.3	8.6	3.2	-	-	0
NiMo(0.15)					II	n.a.	n.a.	12.5	-	n.a.	32
NiMo(0.15)					III	1.2	10.0	12.0	16.8	-	68
NiMo(0.35)	5.03	1.76	104	179	I	1.8	17.0	10.5	-	-	0
NiMo(0.35)					II	1.3	14.2	8.9	-	9.5	31
NiMo(0.35)					III	1.8	21.0	8.7	16.0	-	37
NiMo(0.6)	5.03	3.02	103	182	I	3.4	28.0	12.0	-	-	0
NiMo(0.6)					II	2.4	21.3	11.5	-	3.5	29
NiMo(0.6)					III	2.9	37.0	8.9	17.4	-	37
NiMo-2 ¹⁷	5.8	3.03	101	117	I	4.7	49.0	9.5	-	-	0
NiMo-2					II	3.0	37.3	8.1	-	9.2	35
Ni 12	-	5.3	106	164	I	4.3	-	-	-	-	-
					II	5.5	-	-	-	-	-

*I Kalcinált 773 K..., II redukált in situ 673 K..., III szulfidált ex situ 673 K hőmérsékleten.

A CO_2 kemisorpció módszerrel²⁶ meghatározott szabad Al_2O_3 felület mérete alapján megállapítható volt²⁴, hogy a MoO_x 82 ill. 95%-a unimolekulás réteget alkot a Mo-2 és a NiMo-2 felületén. Utóbbi minta esetében tehát az MoO_x -nek mindössze mintegy 5%-a helyezkedik el az XPS tartomány felület alatti rétegeiben, amelyek így nagyrészt Al_2O_3 -ból épülnek fel.

3.2. A katalizátor minták kénfelvétele

Az XPS adatok azt mutatják, hogy szulfidálás hatására a felületi Ni:Mo arány nem változik NiMo(0.15)-ben, de jelentős mértékben nő a másik két, nagyobb Ni-tartalmú NiMo(0.X) minta esetében. A minták kénfelvételére vonatkozó további adatokat a 2. Táblázat tartalmazza.

Látható, hogy az XPS módszerrel mért $x_{\text{PS}} S_{\text{irr}} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Mo}})$ hányadosok értéke általában nagyobb a radioaktivitással mért (S_{irr}) alapján számított $S_{\text{irr}} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Mo}})$ hányadosok értékénél.²⁵ Az eltérés oka, hogy az utóbbi hányadosok számítása során a mintában levő teljes $n_{\text{Ni}} + n_{\text{Mo}}$ atomszámot

vesszük figyelembe. Ezek egy része viszont – mint azt az 1. Táblázat adatai alapján megállapítottuk – nem a katalizátor felszínén helyezkedik el. Kivételt képez a NiMo(0.35), melynél a két hányados azonosnak adódik, ami arra utal, hogy gyakorlatilag az e mintában lévő összes Ni és Mo specicsész részt vesz a kén felvételében.

3.3. Kinetikai mérési eredmények

A tiofén és ciklohexán-konverzió sebességét, az aktiválási energia értékeit, valamint az Arrhenius egyenlet preexponenciális értékeinek logaritmusait a 3. Táblázat tartalmazza. Az e táblázatban szereplő adatokból látható, hogy 573 K hőmérsékleten az összes Ni-tartalmú minta katalizálja a ciklohexán konverziót, melynek termékei az 573-648 K intervallumban a benzol és a $>\text{C}-\text{C}<$ kötésfelhasadás(ok) eredményeként képződő, főleg ötnél kisebb szénatom számú szénhidrogének²⁷. Az Mo12 a ≥ 648 K hőmérsékleten lejátszódó ciklohexán dehidrogénezés mellett kis mértékben katalizálja a ciklohexán-metilciklopentán konverziót is.

2. Táblázat. A katalizátorok kénfelvétele* (10^{17} S/mg_{kat} egységekben és a Ni+Mo tartalomhoz viszonyítottan).

Katalizátor	G_{rev}	G_{irr} (10^{17} S/mg _{kat})	S_{irr}	Szulf (%)	$^{XPS}S_{irr}/(n_{Ni}+n_{Mo})$	$*S_{irr}/(n_{Ni}+n_{Mo})$
Mo12	3.1	7.0	5.8	54.8	1.40	1.27±0.13
Mo-2	7.2	5.1	—	48	1.0	0.96
NiMo(0.15)	17.4	6.1	5.8	53.5	1.25	1.04±0.04
NiMo(0.35)	12.7	10.4	10.5	88.9	1.52	1.53±0.02
NiMo(0.6)	15.2	8.3	8.3	63.5	1.47	1.03±0.01
NiMo-2	9.9	14.0	—	107	—	1.59
Ni 12	6.1	4.8	4.5	90.1	—	0.90

*) G_{rev} , és G_{irr} gázfázisú mérés alapján reverzibilis, ill. irreverzibilis kénfelvétel; S_{irr} a minta radioaktivitásából számított irreverzibilis kénfelvétel

A NiMo(0.15) mintán a hidrogenolízis csak 623 K hőmérsékletnél indul. E minta sajátossága, hogy a Mo12-höz hasonlóan katalizálja a ciklohexán–metil-ciklopentán konverziót. A 623–673 K hőmérséklettartományban NiMo(0.X) mintákon a >C=C< kötés felhasadása válik dominánssá.

Nincs szignifikáns különbség a molibdén-oxid tartalmú katalizátorokon lejátszódó tiofén konverzió (HDS) termékeinek összetételében: a C₄-szénhidrogének aránya minden esetben meghaladja a 94%-ot az 573-673 K

hőmérsékleti tartományban, a Ni12 katalizátoron a HDS termékek összetétele ettől lényegesen eltér: 573 és 673 K között: a C<4 szénhidrogének aránya 20-ról 40%-ra nő.

Az 1. ábra a különböző mintákon mért tiofén HDS konverzió értékeket tünteti fel az irreverzibilis kénfelvétel mértékének (S_{irr}) függvényében. Az ábrából bizonyos fokú lineáris korreláció tendenciája tűnik ki a katalizátorokon mért S_{irr} és m_{TH} értékek között, de a Ni12, a (más hordozón készült) NiMo-2 és – meglepően – a NiMo(0.15) nem illeszkedik ehhez. Az utóbbi katalizátor figyelembevétele esetén a szórás mértéke $R^2=0,82$; ez cáfolná a korreláció létét.

3. Táblázat. A tiofén és ciklohexán konverzió sebessége (m_{TH} , ill. m_{CH}), az aktiválási energia ε'_{TH} , ill. ε'_{CH} kJ/mol) és a $\ln k_o$ -értékek [k_o mol/(g_{cat}.perc) egységekben].

Katalizátor	$^1m_{TH}$	$^2m_{CH}$	HDS		Ciklohexán	
	(10 ⁻² mol/perc.g)		ε'_{TH}	$\ln k_o$	ε'_{CH}	$\ln k_o$
Mo 12	2.62	~0	83	11.31		
Mo-2 ⁽¹⁵⁾	2.01	~0				
NiMo (0.15)	3.74	1.11	99.2	15.26	71.4	10.40
NiMo((0.35)	5.86	9.23	51.5	6.07	43.2	6.93
NiMo (0.6)	4.49	5.06	49±3	6.12	47.1	7.03
NiMo-2 ⁽¹⁵⁾	3.99	7.99	—	—	41.5	6.82
Ni 12	0.19	10.70	78±3	13.42	78 ±1	14.31
Ni-1 ⁽³⁾	ny.	0.27	—	—	128±1	20.91
Ni-2 ⁽⁴⁾	ny.	10.57	—	—	75±6	13.63

¹⁾ 673 K; ²⁾ 573 K. ³⁾ Ni/Al₂O₃ (~1.5 at% Ni)¹²; ⁴⁾ Ni/Al₂O₃ (~2.8 at% Ni)¹²

A tiofén HDS és ciklohexán konverzió mértékét és aktiválási energia értékeit (ε'_{TH} és ε'_{CH}) a 3. Táblázat tartalmazza. A táblázatban szereplő adatokból látható, hogy az egyes katalizátorok között jelentős különbségek vannak a reakciók aktiválási energiája és az $\ln k_o$ értékek tekintetében.

A 2. és 3. ábrák mutatják be az Arrhenius egyenlet konstansai közötti kompenzációt demonstráló $\ln k_o$ vs. ε'_{TH} , ill. ε'_{CH} grafikonokat.

Az ábrákból látható az egyértelmű logaritmikus korreláció mindkét reakció esetében az összes katalizátoron, csupán a Ni12-n lejátszódó HDS képez kivételt, hasonlóan a Pt/Al₂O₃

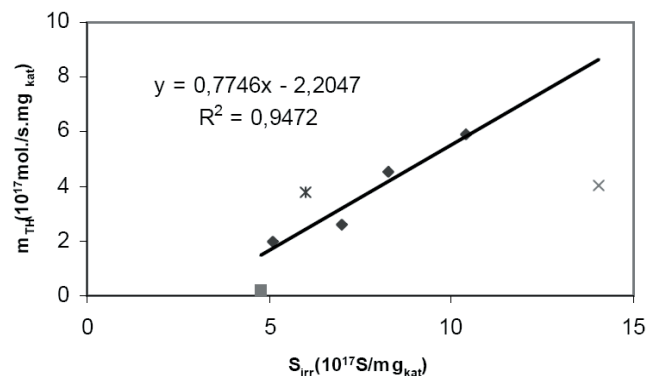
és Ru/Al₂O₃ esetében tapasztaltakhoz.^{3,11} Az Arrhenius egyenlet Constable²⁸ és Balandin²⁹ szerinti értelmezése alapján a katalizátor aktív centrumainak energia szerinti eloszlását az Arrhenius egyenlet preexponenciális tényezője és az aktiválási energia közötti

$$k_o = \gamma^{h\varepsilon} \quad (8)$$

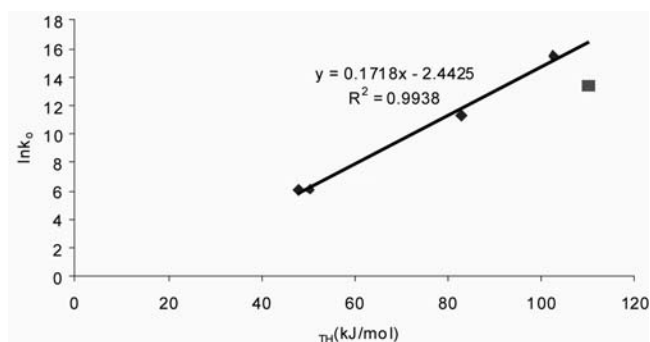
összefüggés fejezi ki, melyben h az aktív centrumok energia eloszlását, γ pedig a számukat jellemző paraméter.

Következésképpen:

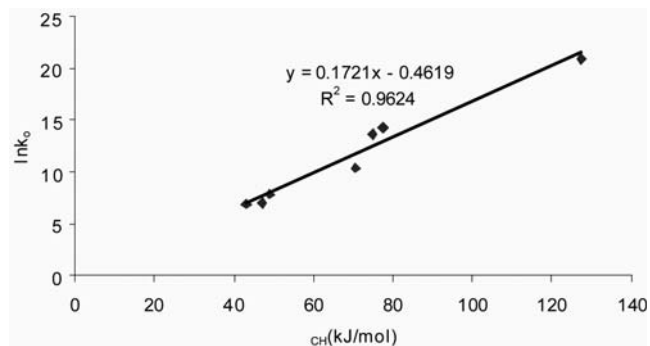
$$k = k_o^{-\varepsilon/RT} = \gamma e^{(h-1/RT)\varepsilon} \quad (9)$$



1. Ábra. Tiofén HDS konverzió az irreverzibilis kénfelvétel (S_{irr}) mértékének függvényében [♦: NiMo(0.35), NiMo(0.6) Mo 12, Mo-2, ✱: NiMo(0.15) ✕: NiMo-2, ■: Ni 12].



2. Ábra. Korreláció (kompenzáció) a tiofén hirodeszulfurálás során mért Arrhenius konstansok között [■: Ni12, ♦: Mo és NiMo(0.X)].



3. Ábra. Korreláció (kompenzáció) a ciklohexán konverzióban mért Arrhenius konstansok között.

A (8) egyenlet alapján a tiofén HDS és a ciklohexán konverzió h értékei rendre 1.718×10^{-4} (J.mol^{-1}) 1.721×10^{-4} (J.mol^{-1}), ami a két reakció aktív centrumai energia szerinti eloszlásának közel azonos voltára utal. A $\ln \gamma$ -értékek – rendre -0.418 és 2.445 – azt mutatják, hogy a HDS-t katalizáló aktív helyek koncentrációja sokkal kisebb, mint a ciklohexán konverziót katalizáló aktív helyeké. A $h-1/RT$ értéke tiofén HDS esetében (673 K) -7.28×10^{-6} (J.mol^{-1}), ciklohexán konverziójánál (573 K) -3.82×10^{-5} (J.mol^{-1}). Az aktiválási energia értékek növekedését a k_o értékeknek a (8) egyenletből és h pozitív voltából következő növekedése bizonyos mértékben kompenzálja. A $h-1/RT$ érték mindkét reakciónál negatív, a nagyobb ϵ'_{TH} - és ϵ'_{CH} -értékek az összes vizsgált katalizátor esetében kisebb k'_{TH} - és k'_{CH} -értékekkel párosulnak.

4. Az eredmények értékelése

A 3. Táblázatban szereplő adatok azt mutatják, hogy a NiMo minták mindegyike katalizálja a ciklohexán dehidrogénezést 573 K hőmérsékleten, míg a MoO_x katalizátorok a 623 K alatti hőmérsékleten nem aktívak ebben a reakcióban. Ebből arra következtethetünk az irodalmi adatok⁷⁻⁹ alapján, hogy a NiMo katalizátorok felületén zérus vegyértékű nikkelt (Ni^0) van jelen. A NiMo(0.35), NiMo(0.6) és NiMo-2 minták aktivitásának mértékében – a közel azonos aktiválási energia értékek ellenére – mutatkozó lényeges különbségek különböző mennyiségű Ni^0 jelenlétére utalnak a katalizátorok felületén. Az a tény, hogy a ciklohexán konverzió sebessége a NiMo(0.35) mintán 30 %-kal meghaladja a NiMo(0.6) esetében mért sebességet egyenlő aktiválási energia értékek mellett. (3. Táblázat) a nagyobb felületi Ni^0 koncentrációval (1. Táblázat) lehet kapcsolatos.

Az adatok pozitív korrelációt mutatnak a minták ciklohexán dehidrogénező és HDS aktivitása között. A nikkelnél a molibdén-oxid HDS aktivitását növelő hatása valószínűleg a fém Ni részecskék MoO_x ill. MoS_x -re rakódásának következménye, amit a ciklohexán és a tiofén konverzióban mutatkozó aktivitás párhuzamos volta mutat. Ez alátámasztja a felületi, élekre helyezkedő (edgewise) NiMoS szerkezet kialakulására és a hidrodesszulfurálásban játszott szerepére vonatkozó elgondolást.³⁰⁻³³

A Ni tartalmú katalizátorok a HDS és a ciklohexán konverzióban mért aktiválási energia értékek (4. Táblázat) alapján két csoportra oszthatók: NiMo(0.35), NiMo(0.6) esetében ϵ'_{TH} és ϵ'_{CH} közel azonos és mintegy fele a NiMo(0.15)- és Ni-12-re kapott értékeknek, amelyekre kisebb m_{TH} , S_{irr} és jóval nagyobb aktiválási energia értékek jellemzők. Újabb, a C-Kat, H-Kat és S-Kat kötések energiájának értékeire vonatkozó adatok azt mutatják²⁷, összhangban az 1. Táblázatban szereplő XPS adatokkal hogy e három kötési energia érték összege NiMo(0.35) és NiMo(0.6) esetében mintegy 20%-kal nagyobb, mint NiMo(0.15), és közel 40%-al, mint Ni12 esetében. E katalizátoroknál a sokkal kisebb S_{irr} -érték és HDS aktivitás, valamint a nagyobb ϵ'_{TH} arra utal, hogy felületükön valószínűleg két külön fázis: MoS és igen kis felületi koncentrációjú NiS képződik, Delmon megállapításának³⁴ megfelelően.

A NiMo(0.15) minta sajátosságai egyéb tekintetben is sokban eltérőek a többi NiMo minta esetében tapasztaltaktól: a felületi Mo:Al arányt a hidrogénes kezelés, illetve a szulfidálás a kalcinált mintáénak mintegy háromszorosára növeli, míg a másik két mintában ez az arány inkább csökken. A $\text{Mo}^{4+}/\Sigma\text{Mo}$ hányados a szulfidált NiMo(0.15) mintában közel kétszerese a másik két szulfidált mintában mért értéknek. NiMo(0.15) az egyetlen minta, amelyen a ciklohexán konverzió során pentán, valamint – hasonlóan a Mo12-nél tapasztaltakhoz – metil-ciklopentán is képződik.

5. Összegzés

A munka céljaként megfogalmazott kérdésekre a következő válaszok adhatók:

- Az azonos készítésű NiMo minták irreverzibilis kénfelvételének mértéke és hidrodesszulfuráló aktivitásuk között pozitív korreláció mutatkozik. E korrelációhoz a molibdént nem tartalmazó nikkel nem illeszkedik;
- A Ni:Mo atomok aránya és a katalizátorok aktivitása közötti korreláció maximumot mutat a 0.35 Ni:Mo arányú katalizátornál. A ciklohexán dehidrogénezés maximuma összhangban van a felületi Ni^0 koncentrációjának a többi hidrogénnel kezelt mintán mért felületi Ni^0 koncentrációt meghaladó mértékével. A szulfidált minták közötti maximális HDS aktivitás az összes Ni és Mo (NiMo) szpeciesznek a NiMo(0.35) felületi fázisába koncentrációjával magyarázható;
- Az aktív centrumok energia szerinti eloszlása közel egyenlő a tiofén HDS és a ciklohexán dehidrogénezés esetében, míg a HDS aktív centrumainak koncentrációja sokkal kisebb a ciklohexán dehidrogénezésre számított értéknél;
- A ciklohexán dehidrogénezés és a tiofén HDS reakció aktiválási energia értékei alapján megállapítható, hogy a hidrodesszulfurálást katalizáló aktív helyek szerkezete hasonló - nagy valószínűséggel NiMoS - a 0.35 és 0.6 Ni:Mo arányú mintákon; a NiMo(0.15) mintán valószínűleg külön NiS és MoS_x helyek katalizálják a tiofén hidrodesszulfurálását.

Hivatkozások

- Egorova, M.; Prins, R. *J. Catal.* **2004**, *225*, 417-427.
- Kogan, V.M. *Kinet. & Catal.* **2005**, *46*, 77-87. (Russian).
- Vit, Z.; Gulkova, D.; L. Kaluza, L.; Zdrzil, M. *J. Catal.*, **2005**, *232*, 447-455.
- Egorova, M.; Prins, R. *J. Catal.*, **2006**, *241*, 162-172.
- Tétényi, P.; Galsán, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *74*, 251-257.
- Koltai, T.; Dobrovolszky, M.; Tétényi, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, *127*, 137-144.
- Tétényi, P.; Koltai, T. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2004**, *83*, 307-314.
- Tétényi, P.; Galsán, V. *Appl. Catal.* **2002**, *229*, 181-192.
- Tétényi, P.; Galsán, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *70*, 265-270.
- Tétényi, P.; Galsán, V.; Pozdnyakova, O. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *83*, 307-314.
- Tétényi, P. *J. Catal.* **2006**, *24*, 475-478.
- Balandin, A.A. *Adv. Catal.* **1958**, *10*, 96-129. (és az abban szereplő hivatkozások)
- Rogemond, E.; N. Essayem, N.; Frety, R.; Perrichory, V.; M. Primet, M.; Mathis, F. *J. Catal.* **1997**, *166*, 229-235.
- Fischer, L.; Harlé, V.; Castelan, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, *127*, 173-184.
- Ledoux, M. J.; Hantzer, S.; Guille, J. *Bull. Soc. Chim. Belge.* **1987**, *96*, 855-863.
- Tétényi, P.; Galsán, V. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *78*, 299-308.
- Koltai, T.; Massoth, F.E.; Tétényi, P. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *71*, 85-92.
- F.E. Massoth.; Koltai, T.; Tétényi, P. *J. Catal.* **2001**, *203*, 33-40.
- Tétényi, P.; Ollár, T.; Schay, Z.; Schnörch, P.; Szarvas, T. *Appl. Rad. Isotopes* **2008**, *66*, 1190-1195.
- Korányi, T.I.; Dobrovolszky, M.; Koltai, T.; Matusek, K.; Paál, Z.; Tétényi, P. *Fuel. Proc. Technology*, **1999**, *61*, 55-71.
- Dobrovolszky, M.; Matusek, K.; Paál, Z.; Tétényi, P. *J. Chem. Soc. Farad. Trans* **1993**, *89*, 3137-3142.
- Paál, Z. *Catalysis Today* **1988**, *2*, 595-604.
- Paál, Z.; Koltai, T.; Matusek, K.; Manoli, J.-M.; Potvin, C.; Muhler, M.; Tétényi, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1535-1542.
- Matusek, K.; Schay, Z.; Tétényi, P. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, *93*, 367-374.
- Xie, Y.C.; Tang Y.Q. *Adv. Catal.* **1990**, *37*, 1-43.
- Millman, W.C.; Segawa, Koi-Ichi.; Smrz, D.; Hall, W.K. *Polyhedron* **1986**, *5*, 169-182.
- Tétényi, P.; Telling, O. Interaction affinity of nickel promoted molybdena alumina with C, H and S in some catalytic conversions *React. Kinet. Catal. Lett.* Közlésre elfogadva
- Balandin, A.A. *Adv. Catal* **1969**, *19*, 1-210.
- Constable, F.H. *Proc. Roy. Soc.* **1925**, *A 108*, 355-378.
- Wivel, C.; Clausen, B.S.; Caudia, R.; Topsoe, H.J. *J. Catal.* **1984**, *8*, 497-513.
- Chianelli, R.R.; Daage, M.; Ledoux, M.J. *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 177-232.
- Topsoe, H.J.; Knudsen, K.; Byskov, L.; S.; Norskov, J.; Clausen, B.S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *121*, 13-23.
- Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2000**, *190*, 128-143.
- Delmon, B. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1995**, *95*, 173-187.

Promoter effect of nickel in thiophene hydrosulfurization as monitored by sulfur uptake capacity and cyclohexane conversion

The hydrosulfurization (HDS) activity of molybdena-alumina (Mo12), alumina supported nickel (Ni12) and three nickel-promoted molybdena-alumina catalysts of different Ni:Mo ratio [NiMo(0.X)] was determined and compared with their cyclohexane dehydrogenation activity and radiosulfur uptake capacity determined by XPS and radiosulfur tracer. Sulfur uptake measurements were performed by the radioisotope flow-circulation tracer method. Catalytic experiments have been carried out in impulse system. Substantial differences have been found between the amounts of irreversible sulfur uptakes (S_{irr}) and catalytic activities (characterized by conversion rates; m_{TH} and m_{CH} mol/min.g) of the different samples. The equality of the amounts of irreversibly bound sulfur, measured by two radioactive methods – i) gas phase radioactivity change and ii) direct radioactivity measurement of the sulfided samples – (Table 2) indicated the applicability of the method. Comparison of the $S_{\text{irr}}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ values determined by XPS and radioactivity indicated the same

sequence for the different catalysts, and indicated also, the difference between the three NiMo(0.X) samples with respect of the presence of Ni and Mo atoms in the surface region [see Table 2 $^{XPS}S/(n_{\text{Ni}}+n_{\text{Mo}}) - ^*S/(n_{\text{Ni}}+n_{\text{Mo}})]$. A tendency to linear correlation has been found (Figure 1) between irreversible sulfur uptake and HDS activity. There don't obey however this correlation the Ni12 and NiMo(0.15) samples. A correlation was found between activities in thiophene HDS and cyclohexane conversion on the Ni-promoted samples (Table 3). The sample with a Ni:Mo ratio of 0.35 shows the highest thiophene HDS and cyclohexane conversion activity, and it was found to have the highest irreversible sulfur uptake capacity. The Ni^0 concentration is of the highest in this sample among the NiMo-s in the surface region in reduced form (XPS), and in sulfided form the surface concentration of NiMoS is maximal also. The sulfided sample with a Ni:Mo ratio of 0.15 contains mostly separate surface NiS and MoS species, whereas presumably an interface NiMoS species is present in the other NiMo samples with higher Ni:Mo ratio. Compensation effect data between Arrhenius constants (Compensation plots on Figures 2 and 3) indicate similar distribution of catalytic sites on NiMo catalysts in thiophene HDS (with exception of Ni12) and in cyclohexane conversion on all Ni containing catalysts, studied.

He-ba beadott inaktív hidrogénimpulzusban már alig észleltünk aktivitást. Néhány perc várakozás után azonban a 2. és a 3. impulzus reprodukálta az H_2 -es kezelés előtti radioaktivitás értékét. Ez arra utal, hogy a hidrogén nemcsak a felületen kötődött meg hanem a felület alatti rétegekben is abszorbeálódott.¹²

A felületi trícium-rétegnek inaktív hidrogénnel történt eltávolítása után a diffúzió felszínre hozta a mélyebb rétegekben abszorbeált tríciumot, amely a bevitt hidrogén-impulzusokkal ismét cserereakcióba léphetett. Az abszorbeált hidrogén jelenlétét a H_2 -vel érintkeztetett platinán PGAA (Prompt-Gamma Aktivációs Analízis) segítségével közvetlenül is sikerült kimutatnunk.¹³ Másik nyomjelzővel, ^{14}C -nel határoztuk meg a reagáló szénhidrogénből a katalizátoron visszatartott szén mennyiségét.¹⁴ Hélium vivógázba 633 K-en beadott 3 μL -es impulzusnak néhány százaléka reagált, és ezzel azonos nagyságrendű anyag maradt vissza a Pt-n. 5% H_2 -t tartalmazó vivógázban akár háromszorosa is nöhetett a reagált anyag mennyisége, a katalizátoron maradt anyag mennyisége viszont kb. egy nagyságrenddel kevesebb volt.

Ezek és az intézetben elért számos más eredmény arra utal, hogy a szilárd katalizátor nem tekinthető egységes, tiszta anyagnak, hanem a katalizátorfém és a rendszerben jelen levő többi elem „katalitikus rendszert” hoz létre,¹⁵ ami a körülmények változására dinamikusan reagál. Esetünkben Pt–C–H rendszerről beszélhetünk. Sárkány¹⁶ szerint a „tisztá” – hidrogénnel frissen kezelt – fém „Pt–H” formában van jelen, ez az állapot a szénhidrogén-reaktáns hidrogenolízisének kedvez. Mérsékelt szénfelhalmozódás esetén „Pt–C–H” rendszer alakul ki, ami kedvez a nem destruktív reakcióknak, majd a „Pt–C” állapot a dezaktiválódásra jellemző.¹⁷

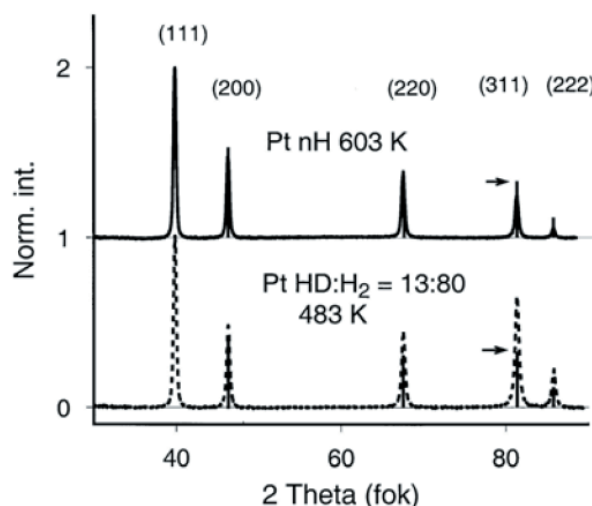
2.2. Pt katalizátor vizsgálata fizikai módszerekkel: elektronspektroszkópia, elektronmikroszkópia, röntgendiffrakció

1989-ben együttműködés kezdődött intézetünk és a berlini Fritz-Haber-Intézet (FHI) között, amely során sikerült hordozómentes Pt katalizátoraink összetételét,^{18,19,20} esetenként a reakciót jól szimuláló körülmények között is mérni. Már kezdetben sikerült a „katalitikus rendszer” komponenseinek mennyiségi meghatározása, kémiai állapotukkal együtt (1. táblázat – a táblázatban bemutatott

1. Táblázat. Pt katalizátorminták felületi összetétele.

Minta	Pt	C	O	Ref.
Pt (kezeletlen)	45	28	27	18
Pt (O_2 , H_2)	68	15	17	18
Pt (hexán+ H_2 után)	39	38	23	18
Pt (lecsapás után)	67	18	15	19
Pt(sintered in H_2 473 K)	64	12	24	19
Pt(O_2 603 K)	89	9	2	20
Pt(H_2 603 K, after O_2)	87	12	1	20

Pt katalizátorokat H_2PtCl_6 hidrazinos redukciójával állítottuk elő). Az 1. táblázat adatai egyrészt arra utalnak, hogy különböző időben lecsapott Pt korom katalizátorok összetétele változó. (A később készített, lecsapás után hamarabb felhasznált minták^{19,20} tisztábbak.) Mind az oxigén, mind a szén a elsősorban a – szükségképpen szennyezett – városi levegőn történő tárolás során halmozódik fel. Oxigénes kezelés a szén csak részben távolította el, az ezt követő hidrogénes kezelés viszont eléggé jól eltávolította az oxigént. Az a tény, hogy a szén mennyisége is nőtt H_2 kezelés után (az 1. táblázat utolsó két sora) ismét szerkezeti átalakulásra is utal e kezelések során. Ezt röntgendiffrakciós vizsgálatok is kumutatták.¹⁹ Kézenfekvő feltételezés, hogy a tömbi („abszorbeált”) hidrogén szerkezeti átrendezést indukál a Pt-ban, ami az esetleges „tömbi” szén felületre kerülését elősegíti. E szerkezeti átalakulást megerősítik a röntgendiffrakciós felvételek is.^{19,21,22} Egy ilyen felvételt mutat a 2. ábra. Látható, hogy a (311) és (220) reflexiók intenzitása hidrogénes kezelés után nő, szénhidrogénnel érintkezve pedig csökken. E reflexiók lépcsőzetes szerkezeteknek felelnek meg, amelyek kitüntetett aktivitását szénhidrogénreakciókban korábban kimutatták.²³



2. Ábra. Pt röntgendiffrakciós képe a nagyobb szögterületben. Látható. A függőleges vonalak az egyes csúcsok (azonosítók az ábra felső részén) ideális relatív intenzitását jelzik a JPCD 4802 file szerint. A nyílak a (311) csúcsnál ennek az ideális intenzitásnak a magasságát jelzik.

Lehetőség adódott a katalitikus reakciókra jellemző körülményeknek megfelelő előkezelés után elektronspektroszkópiás mérésekre, is, hiszen a mérőberendezés lehetővé tette a Pt kezelését szénhidrogénnel a reakció hőmérsékletén is.^{22,26} E kezeléseket az 1. táblázat alsó 4 sorában szereplő mintán végeztük. A mintát az elektronspektrométer „preparációs kamrájában” tettük ki szénhidrogén-gőz és H_2 elegyének, különböző hőmérsékleteken és különböző gázösszetétel mellett. A hőmérsékletfüggést 483 és 663 K között vizsgáltuk. A Pt 4f csúcs kötési energiája (BE) tipikusan 71.0 eV volt, (egy-két tized eV eltérés az évek során végzett újrakalibrálások miatt megjelenhetett). Ez a fémes Pt^0 -nak felel meg. A kezeletlen (lecsapás után zárt üvegben levegőn tárolt Pt-n megjelentek az adszorbeált oxigénnek ($\Delta E \approx 1.2$ eV), és a Pt^{2+} -nak ($\Delta E \approx 2.4$ eV) megfelelő jelek is.²⁴ Az O 1s régióban megjelent a PtO -nak megfelelő komponens (~530 eV) mellett

(magasabb BE értékeknél) az OH-nak, oxidált szénnek, H_2O -nak megfelelő komponensek. A C 1s spektrumban 283 eV körül a egy Pt–C komponens jelenik meg, ~284.1 eV körül szénhidrogén-láncoknak megfelelő, ~284.5 eV körül a grafén, ill. grafit adott jelet, valamivel 285 eV felett alifás polimer, 286–287 eV-nél pedig oxidált szénféslek jelentkeznék.^{18,25,26,27}

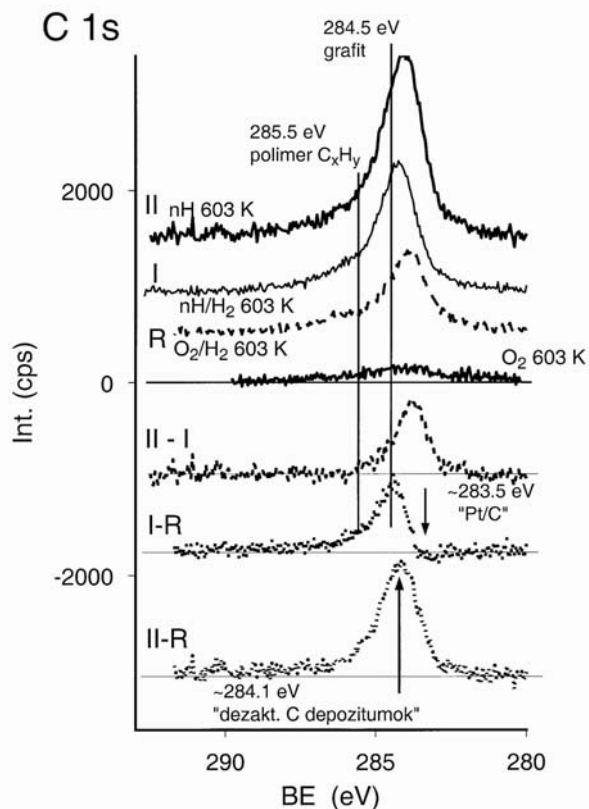
2. Táblázat. Pt katalizátorminták összetétele szénhidrogén és H_2 eleggyével végzett kezelés után (nH: hexán;²⁰ HD: *transz-transz*-2,4-hexadién²²)

Minta	Pt	C	O
T = 483 K			
Pt (O_2 , H_2)	87	12	1
nH: H_2 = 13:320 mbar	78	20	2
nH: H_2 = 13:160 mbar	77	22	1
nH: H_2 = 13:80 mbar	77	22	1
nH = 53 mbar	70	28	1
HD: H_2 = 13:80 mbar	78	22	1
T = 603 K			
Pt (O_2 , H_2)	88	10	2
nH: H_2 = 13:320 mbar	75	24	1
nH: H_2 = 13:160 mbar	74	25	1
nH: H_2 = 13:80 mbar	73	27	–
nH = 53 mbar	64	36	–
HD: H_2 = 13:80 mbar	61	38	1

A 2. táblázat különböző hidrogénnyomások mellett, két kiválasztott hőmérsékleten mért összetételeket mutatja.^{20,22}

A 2. táblázatból kiderül, hogy a nH: H_2 elegynek 483 K-en kitett Pt korom széntartalma a regenerált Pt-hez viszonyítva mintegy kétszeresére nőtt. Ugyanannyi növekedést eredményezett a hexadién–hidrogén eleggyel végzett kezelés. A hexánnal H_2 nélkül végzett előkezelés tovább növelte a katalizátor széntartalmát, de nem drámaian. 603 K-en hidrogén jelenlétében a széntartalom valamivel nőtt és itt a H_2 nyomásának a hatása is megmutatkozott: kevesebb H_2 jelenlétében több C maradt vissza. Ezen a hőmérsékleten a hexán egymagában és a hexadién– H_2 elegy kb. ugyanannyi szenet produkált. A korábbi cikkünkben¹⁹ bemutatott spektrumokon látható, hogy a hexán hidrogén nélkül 603 K-en leginkább „dezaktiváló” lerakódást (rendezetlen szénláncokból álló polimert,²⁶ BE≈284.1 eV) hozott létre, míg H_2 jelenlétében inkább a grafitos szén (BE≈284.5 eV) volt jellemző. A hőmérséklet hatása is ebbe az irányba mutat: a hexán– H_2 elegyből 663 K-en lerakódott 31% szén komponensei nagyjából ugyanolyan összetételt mutattak, mint a hexánból hidrogén nélkül 603 K-en visszamaradt 40% szén.²⁷ Ezek a százalékos értékek arra is mutatnak, hogy a hőmérséklet emelése ugyan megnöveli a szenesedés mértékét, de a hidrogén jelenléte vagy hiánya fontosabb tényező. A 3. ábra hexánnal, hexán–hidrogén eleggyel kezelt Pt-n mért C 1s csúcsokat mutat a regenerált Pt C 1s csúcsával összehasonlítva. A különbségi spektrumok alátámasztják a 3 táblázat adatait arról, hogy hidrogén távollétében végzett

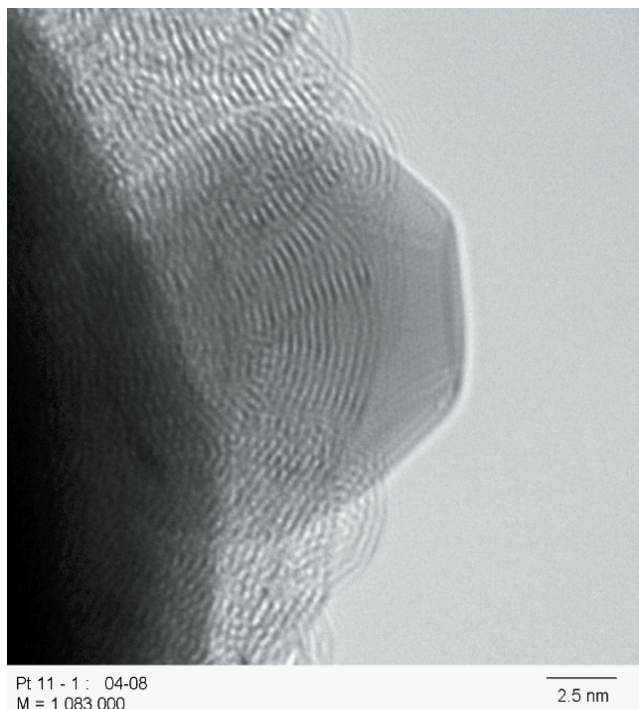
előkezelés után több szén marad a felületen. A különbségi spektrum ennek a széntöbbletnek a kémiai állapotáról is felvilágosítást ad: ez szinte kizárólagosan a rendezetlen szénláncok („dezaktiváló lerakódások”) jelenlétét mutatja. Látszik, hogy az O_2 utáni H_2 kezelés növelte a C mennyiségét, nyilván szerkezeti átrendeződés útján: tömbi szén diffundált ki a felületre. A szénhidrogénnel végzett kezelések nem változtatták meg a Pt vegyértékállapotát: a Pt 4f csúcsok Pt^0 állapotnak feleltek meg.²⁴



3. Ábra. Pt kormon mért C 1s XPS csúcsok regenerálás, nH és nH: H_2 eleggyel végzett előkezelése után, valamint a csúcsok különbségei.

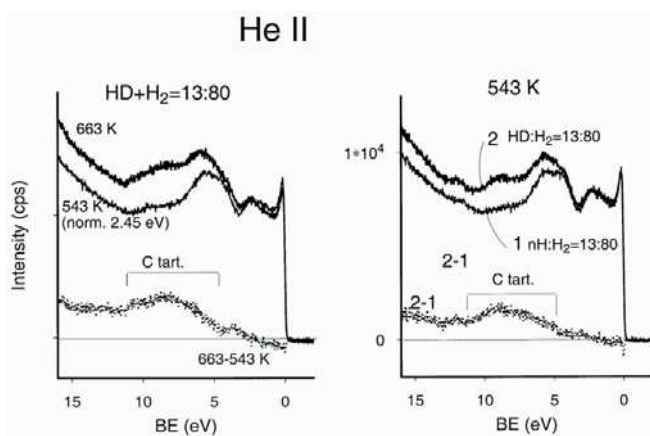
A többé-kevésbé rendezetlen szénrétegre utal a kezelt minták elektronmikroszkópiás (EM) képe is (4. ábra). Ez eléggé szabálytalan felületi réteges szén jelenlétét mutatja a platinán.²⁰ Ugyanakkor a grafit rácsszerkezetének megfelelő képződmények is megjelentek,²⁶ mint ahogy a C 1s spektrum egyedi csúcsokra bontásánál^{18,28} is a grafitos szén mennyisége a második leggyakoribb. A képen látható réteges szerkezet a grafit-lemezek oldalnézetének felel meg. A szabályos 3-dimenziós grafit mellett számos egyedi grafitréteg is látható, amelyek ide-oda görbülnek. Ez a szerkezet nyilván nem a szabályos grafitnak, inkább a grafénnek megfelelő,²⁶ valamivel kisebb BE értéknél megjelenő komponensnek felel meg a C 1s XPS csúcs felbontásánál.²⁷ A katalizátor heterogenitását tanúsítja, hogy a háttérben egy, látszólag szénmentes szabályos sokszögű árnyék valószínűleg egy „tisztá” Pt részecskének felel meg.

Nemcsak a hidrogén, hanem a szén felhalmozódása is járhat szerkezeti átrendeződéssel. Átkristályosodást mutat, hogy a Pt különböző irányú kristályrácseit tartalmazó területeket lehetett észlelni hexadiénes kezelés után egy Pt kristallit EM felvételén.²⁶ Hexános kezelés után



4. Ábra. Pt korom elektronmikroszkópiás képe $nH = 53$ mbar-on 663 K-en végzett előkezelés után.

alkalmazott hidrogénezés 603 K-en egy viszonylag rendezetlen „réteges szén” jelenlétére utaló széles (mintegy 12–15 fokos) elnyújtott emelkedés megjelenését okozta a röntgendiffrakciós felvételen, a 20–35 fok elhajlási szögnek megfelelő tartományban.²⁷



5. Ábra. He II UP spektrumok Pt különböző előkezelései után. Bal oldalon: előkezelés hexadién + H_2 543 és 663 K-en. Jobb oldalon: előkezelés hexadién + H_2 és hexán + H_2 eleggyel. A különbségi spektrum (pontosított vonal) mindkét esetben amorf jellegű szén felhalmozását mutatja az erősebben dezaktiváló kezelés után.

Ismét újabb oldalról világítja meg a „tisztá” és a „használt” Pt katalizátorok elektronszerkezetét az UPS spektroszkópia. A 0 eV közelében találhat Fermi-él a He II spektrumon (gerjesztési energia: 40.8 eV) csak a folyadékfázisú redukció után, más kezelést nem kapott Pt-n nem mutat keskeny maximumot. Az egyszer már magasabb hőmérsékleten redukált Pt-n a Fermi-él szinte minden állapotban határozott maximumot mutat. A több szén felhalmozásának kedvező körülmények között több eV-ra

elnyúlt „szénrégió” kiemelkedése jelenik meg. Ugyanilyen jelet kaptunk, ha a referencia-katalizátorunk O_2/H_2 -vel végzett regenerálás utáni „tisztá” Pt katalizátor volt.²⁰ Itt a spektrumokat 13 eV-nál normalizáltuk. A He II UP spektrum (5. ábra) 603 K-en végzett hexán: $H_2 = 13:120$ mbar-os kezelés után is alig különbözött a regenerált Pt-étől. H_2 nélküli előkezelés után a különbségi spektrumon látható volt az említett széles C-tartomány és 3 eV körül a C 2s (nem túl markáns) csúcsa is megjelent.²⁰

2.3 Elektronspektroszkópia és katalitikus kísérletek kombinációja Pt katalizátor vizsgálatára

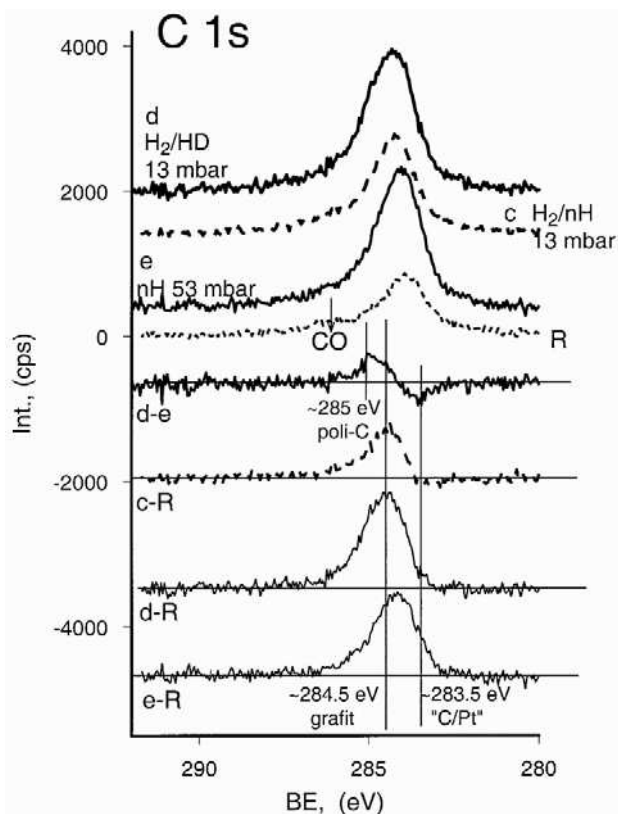
Számos kísérletben vizsgáltuk az előző szakaszban leírt fizikai módszerekkel jellemzett katalizátorok katalitikus tulajdonságait az 1. ábrán bemutatott reakciók segítségével,^{6,26–28} amit a következő példa illusztrál. A példában hezán + H_2 elegyét vizsgáltuk cirkulációs reaktorban, 603 K-en, 5 perces reakcióban.

3. Táblázat. Különböző módon 603 K-en előkezelt Pt katalizátormintákon végzett tesztreakciókban észlelt aktivitás és szelektivitás.

Előkezelés	Aktivitás TOF, h ⁻¹	Szelektivitás, %				
		<C ₆	Iso	MCP	Hx=	Bz
Pt (O_2 , H_2)	20	40	18	17	1	24
$nH:H_2 = 13:80$ mbar	12	38	17	17	3	25
$nH = 53$ mbar	2	25	8	10	35	22
$HD:H_2 = 13:80$ mbar	3.2	23	9	12	32	24

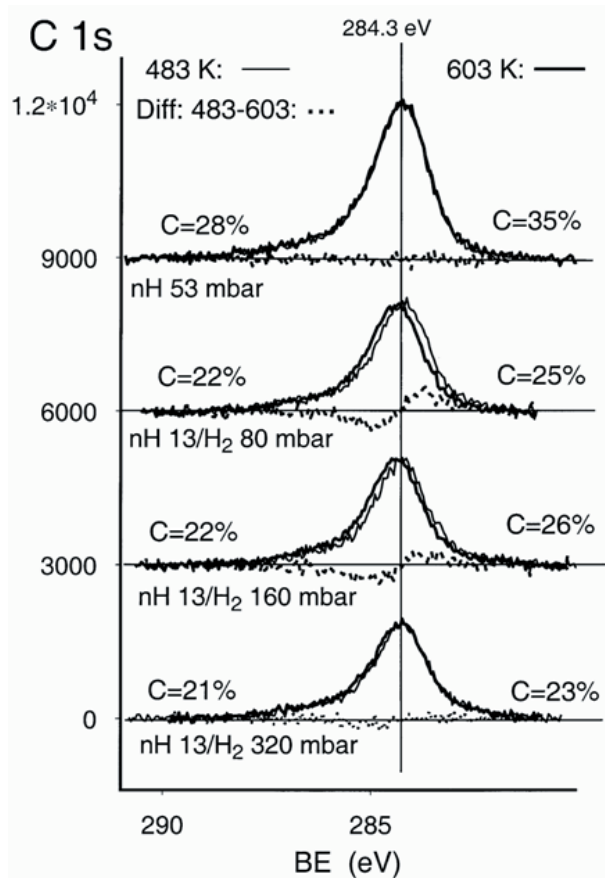
A 3. táblázatban regenerált Pt-n és három különböző mértékben dezaktiváló kezelés utáni adatok láthatók.: 603 K-en 13 mbar hexán, ill. hexadién + 80 mbar H_2 eleggyel és 53 mbar hexánnal dezaktiváltuk a Pt katalizátort. Ezek után felvett C 1s spektrumokat mutat a 6. ábra. A regenerált katalizátoron maradt szén a „rendezetlen” komponensen (284.1 eV) kívül némi grafitot is tartalmazhat. A kezelés H_2/nH eleggyel a legkevesebb többszörösen eredményezi (v.ö. 2. táblázat), a különbségi spektrum maximuma szerint ez grafitot és „rendezetlen” szenet tartalmaz. H_2 jelenlétében hexadién többféle szénkomponensből álló többletet eredményez a hexán + H_2 vel végzett kezeléshez képest. A nagyjából egyforma mennyiségű szén különböző komponenseket tartalmaz annak függvényében, hogy az előkezelést milyen szénhidrogénnel végeztük. Hexánnal, H_2 nélkül végzett kezelés után megjelent „PtC” (karbid jellegű) komponens is, hexadién + H_2 viszont a grafiton kívül „telített polimer” jellegű szenet is produkált. A katalitikus reaktorban ugyanolyan körülmények között megfigyelt legfontosabb reakció a hexán dehidrogénezése hexénné (ez egy-egy Pt atomon is lejátszódik^{4,29}). Ez párhuzamos a telített szénhidrogének – metilciklopentán (MCP) és izohexánok képződésének visszaszorulásával. Ezek Pt–H jellegű aktív centrumokon keletkeznek. Ugyanakkor a hidrogenolízis-termékek (<C₆) szelektivitása is csökkent: ezek egyrészt hidrogénfelvétellel járnak, másrészt több Pt atomból álló aktív együttest kívánnak meg.^{3,4,29} A benzol szelektivitása csaknem változatlan maradt, vagyis az aromatiszáshoz szükséges 3 atomos Pt helyek^{30,31} száma az összaktivitással

párhuzamosan változott. Ilyen helyek lehetnek pl. azokon a „szénmentesnek” látszó Pt szemcséken, amelyek közül egyet a 3. ábra mutat be. Ezek gyakoriságára az elektronmikroszkópia sajnos nem szolgál statisztikailag értékelhető eredményekkel. A nagyjából azonos mennyiségű szenet eredményező kezelések (nH egymagában, ill. HD/H₂) után hasonló mértékű aktivitáscsökkenést és szelektivitást mutat a 3. táblázat, annak ellenére, hogy a felületi C kémiai állapota nem azonos (6. ábra). Erre mutat különböző katalizátorok széntartalmának és aktivitásainak összehasonlítása; eszerint kb. 75–80%-os ugrásszerű aktivitáscsökkenést lehetett észlelni, amint a Pt széntartalma elérte a kb. 25%-ot.²⁰ Nyilvánvaló, hogy ezt az okozza, hogy az aktív centrumokat szén borítja be, és ennek kémiai állapota a katalitikus reakció szempontjából másodlagos.



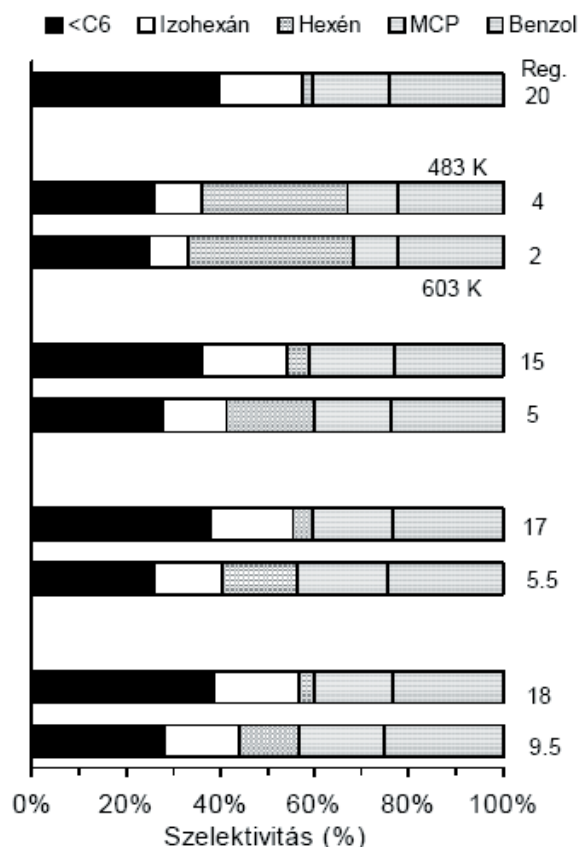
6. Ábra. C 1s csúcsok Pt felületén és különbségi spektrumok. Előkezelés: regenerálás (R), hexán (nH), H₂/nH, ill. hexadién+H₂ (H₂/HD).

Az előkezelés hőmérsékletének hatását részletesen szemlélteti a 7. és a 8. ábra. Az ábra bal oldala a különböző hexán:hidrogén nyomásokon, 483, ill. 603 K-en mért C 1s csúcsokat a csúcsmagasság szerint egymáshoz normalizálva mutatja be. A vékonyabb vonal a 483 K-es, a vastag vonal a 603 K-es mérést jelenti. A pontozott vonal a normalizált spektrumok különbségeit (483–603 K) jelképezi. A hidrogén nélkül, illetve a legnagyobb H₂ nyomáson mért különbségek gyakorlatilag vízszintes vonalak, azaz a szén vegyértékállapota mindkét hőmérsékleten végzett előkezelés után nagyjából azonos volt. A köztes nyomásokon azonban az alacsonyabb hőmérsékleten több kisebb kötési energiájú (BE < 284.3 eV) szén, azaz telítetlen – polimer-jellegű – szénláncok (BE ≈ 284.1 eV), illetve „PtC” (BE ≈ 283.5 eV) volt jelen, míg a 603 K-es előkezelés több alifás polimert (C_xH_y, BE ≈ 285.5 eV) eredményezett.



7. Ábra. Normalizált C 1s XP csúcsok Pt különböző nH:H₂ arányú eleggyel 483, ill. 603 K-en végzett előkezelései után és ezek különbségei.

A 8. ábrán látható oszlopdiagrammok a 7. ábrával analóg előkezelések után hexán tesztreakciójában mért aktivitásokat és szelektivásokat mutatja. A legfelső oszlop a regenerált Pt adatait ábrázolja, a többi oszlop a bal oldalon mellette levő analóg előkezelés után mért adatokat mutatja. A TOF értékek az oszlopok mellett olvashatók. A hidrogén nélkül előkezelt, leginkább dezaktivált Pt-n (az eredeti aktivitás 10, ill. 20%-a maradt meg) a hőmérsékletnek alig van hatása a szelektivitásra. A hexén szelektivitása 35–40%, a benzolé (ahogy a 3. táblázattal kapcsolatban is említettük) 20% körül van itt is, mint bármelyik mérésben. Hidrogén jelenlétében előkezelt Pt-n az aktivitás 75–90%-a megmaradt és a szelektivitások is alig módosultak a regenerált Pt-hoz képest. A 603 K-es előkezelés után a hexén szelektivitása mindenütt nőtt, az izomerek, valamint – kisebb mértékben – a MCP, illetve a töredéktermékek rovására. Az itt bemutatott „kvázi in-situ” vizsgálatok tendencia-jelleggel erősítik meg, hogy a magasabb hőmérsékleten végzett, több szenet tartalmazó katalizátorok aktivitása és szelektivitása a várható irányban változott: több szén jelenlétében kisebb volt a Pt katalizátor aktivitása. Ezzel párhuzamosan a telített termékek (izomerek, metilciklopentán) szelektivitása csökkent. Ezek a vizsgálatok sajnos nem adhattak információt arról, hogyan változtat(hat)ja meg maga a reakcióelegy a katalizátor aktív felületét, amit különböző fázisú „szénszigeteket” és a felületen adszorbeált, ill. felület alatti hidrogént tartalmazó, főleg fémes állapotú Pt⁰ alkot.



8. Ábra. A 7. ábrával azonos előkezelések után hexán tesztreakcióban ($nH_2 = 13:160$ mbar) mért szelektivitások diagrammja, adaptálva a 24. hivatkozás alapján.

2.4 Szénhordozós Pt katalizátorok

Mind a fizikai jellemzés, mind a katalitikus kísérletek eredményei azt mutatják, hogy az aktív katalizátor tulajdonképpen „katalitikus rendszer”, amelynek komponensei esetünkben Pt, C, H (amihez esetleg a katalitikusan ilyen mennyiségben inaktív O is hozzájárul, adszorbeált CO, ill. PtO_{ads} formájában).^{18,22} A felületi szén mennyisége és kémiai formája sajátos szerepet játszhat a katalitikus aktivitásban, többek között hidrogént is megköthet, illetve ennek vándorlását befolyásolja. Ennek figyelembevételével érdekes modellrendszer lehet egy-egy szénhordozóra felvitt Pt katalizátor. A mai kor igényeinek megfelelő változatuk lehet pl. a grafit nanoszál hordozós Pt (Pt/GNF; a GNF = Graphite NanoFiber, vagyis grafit nanoszál).^{32,33} Egy ilyen katalizátor aktivitása hexán tesztreakcióban a SiO_2 hordozós (nem savas) EUROPT-1 katalizátoréhoz hasonló, de a Pt-GNF jóval nagyobb szelektivitással termelt izohehexánokat és metilciklopentánt (ezek összege, azaz a telített C_6 termékek szelektivitása) elérhette a 80-90%-ot.³² A Pt/GNF minták XPS vizsgálata a C 1s csúcsban lényegileg grafitos szénen mutatott (csaknem azonosan a nagymértékben rendezett pirolitikusgráfit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG), C 1s csúccsal összehasonlítva ($BE = 284.45$ eV)).³³ Intenzív fémes jellegű Pt 4f csúcsok jelentek meg valamennyi Pt/GNF mintában (Pt tartalom az XPS szerint max. 4% volt) némi PtO és PtO_{ads} komponens kíséretében. Oxigén (2–3%) a szénhez kötődő funkciók csoportok formájában volt jelen, de az O 1s csúcsban is megjelentek a PtO , ill. PtO_{ads} komponensek

Ezeket hidrogén 483 K-en eltávolította. A telített C_6 termékek szelektivitása 80% körül volt 543 és 573 K-en is, kevés töredék és még kevesebb benzol mellett. Annál a mintánál, ahol az EM vizsgálat szerint a grafit rendezettsége megromlott, kevesebb izohehexán és több MCP volt a termékek között, alátámasztva, hogy a rendezett grafitos szerkezet elősegíti a Pt aktív helyeinek ellátását hidrogénnel.³³ E rövid összefoglalóból is kiderül: a szénhordozós Pt katalizátorok a Pt–C–H katalitikus rendszer egy sajátos változatát képviselik, ahol a szén a túlnyomó részben jelen levő komponens, mégis, jelenléte, mint hordozó, nagymértékben javítja a Pt katalizátor szelektivitását, hiszen az aromások kiküszöbölésével a motorhajtó benzol nagy oktánszámú komponenseit képviselő izoalkánok és alkilcikloalkánok termelése megnő.

3. Összefoglalás

Az előzőekben mintegy 20 év, számos közleményben publikált munka összefoglalását kíséreltük meg. A párhuzamos spektroszkópiai és katalitikus mérések „kvázi in-situ” eredményeket szolgáltatottak, hiszen a kezelés azonossága ellenére ezek különböző készülékekben történtek. Az időbeli különbség nem látszik relevánsnak, hiszen meglepően jól lehetett reprodukálni pl. a regenerált Pt XPS és UPS spektrumait akár több év után is, ha pontosan betartottuk a standard kezelés metodikáját. Eredményeink alátámasztják korábban közzétett elméletünket,¹⁵ hogy szilárd katalizátoron lejátszódó reakció során tulajdonképpen „katalitikus rendszer” jön létre (1) a szilárd katalizátorból, (2) a reagáló anyagokból, illetve ezek termékeiből és (3) az esetleg többi jelen levő anyagból. Jelen esetben az (1) komponens a Pt, a (2) definíciónak a szénhidrogének felelnek meg, míg a reakció megköveteli a deaktiválást akadályozó (3) hidrogén hozzáadását a rendszerhez. Így jön létre a többek által^{16,17,31} is definiált Pt–C–H katalitikus rendszer. Hasonló elgondolások alapján definiáltak a hármas $C \equiv C$ kötés Pd által katalizált hidrogénezésére egy „új paradigmát”, miszerint ez egy „PdC felületi fázison” megy végbe.³⁴ A $C=C$ kettős kötés hidrogénezésénél hasonló megfontolások alapján a vékony rétegben hordozóra felvitt Pd (ahol nincs „tömbi” Pd fázis) jobb katalizátornak bizonyult a 3 dimenziós Pd-nál.³⁵ Az ehhez hasonló vizsgálatok céljaira ma már rendelkezésre áll szinkrotronsugárzás-alapú nagynyomású XPS is. Ez már a 21. század tudományos programját fogja gazdagítani.

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm a több évtizedes kutatómunka valamennyi résztvevőjének közreműködését. Az érintettek: elsősorban Tétényi Pál akadémikus, a Intézet katalíziskutatásának létrehozója és sokáig az egység vezetője. Munkatársaim (időrendben): Manninger István, Dobrovolszky Andrásné, Zimmer Helga, Fülöp Edit, †Matusek Károly, Woosch Attila, Teschner Detre, Györffy Nóra, Chamam Mounir. Együttműködő partnereink voltak: Barna B. Péter, Tóth Lajos, Szabó Sándor, Bakos István, Lukács Júlia (Budapestről). Külföldi partnerek: †S.J. Thomson (Glasgow), G. Ertl (München, majd Berlin), R. Schlögl, U. Wild, M. Muhler, J. Find, H. Sauer (Berlin), C. Kappenstein, M. Guérin, L. Pirault-Roy és diákjai (Poitiers), Nelly Rodriguez és Terry Baker (Boston, majd Holliston, USA).

Hivatkozások

1. Mills, G.A., Heinemann, H., Milliken, T. H., Oblad, A. G., *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, 45, 134-137.
2. Ponec, V., Bond, G. C., *Catalysis by Metals and Alloys*, Stud. Surf. Sci., Catal. Elsevier, Amsterdam, **1995**.
3. Sinfelt, J. H., in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G. Knözinger, H., Weitkamp, J., Eds. Verlag Chemie, Weinheim, **1997**, Vol. 4, p. 1939-1955.
4. Paál, Z. in *Advances in Catalysis*, Eley, D.D., Pines, H., Weisz, P.H., Eds., Vol. 29, Academic Press, New York, **1980**, p. 273-334.
5. Paál, Z., *J. Catal.*, **1987**, 87, 540-542.
6. Wootsch, A., Paál, Z., Györffy, N., Ello, S., Boghian, I., Leverd, J. Pirault-Roy, L., *J. Catal.*, **2006**, 238, 67-78.
7. Paál, Z., Tétényi, P., *Acta Chim. Hung.*, **1967**, 54, 175-188.
8. Paál, Z., Tétényi, P., *J. Catal.*, **1973**, 30, 350-361.
9. Paál, Z., Tétényi, P., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1971**, 201, 1119-1121.
10. Paál, Z., Menon, P.G., *Catal. Rev -Sci. Eng.*, **1983**, 25, 229-324.
11. Paál, Z., Menon, P.G., Eds.; *Hydrogen in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, **1988**.
12. Paál, Z., Thomson, S.J., *J. Catal.*, **1973**, 30, 96-108.
13. Kasztovszky, Z., Révay, Z., Molnár, G. Wootsch, A., Paál, Z., *Catal. Commun.*, **2002**, 3, 553-556.
14. Paál, Z., Dobrovolszky, M., Tétényi, P., *J. Catal.*, **1977**, 46, 65-70.
15. Tétényi, P., Guczi, L., Paál, Z., *Acta Chim. Hung.*, **1974**, 83, 37-52.
16. Sárkány, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, 84, 2267-2277.
17. Sárkány, A., *Catal. Today*, **1989**, 5, 173-184.
18. Paál, Z., Schlögl, R., Ertl, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 1179-1189.
19. Paál, Z., Wild, U., Wootsch, A., Find, J., Schlögl, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 2148-2155.
20. Paál, Z., Wootsch, A., Bakos, I., Szabó, S., Sauer, H., Wild, U., Schlögl, R., *Appl. Catal. A*, **2006**, 306, 1-9.
21. Kim, K.S., Winograd, N., Davis, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6296-6297.
22. Schlögl, R., *Surface Sci.* **1987**, 189/190, 861-872.
23. Rodriguez, N.M., Anderson, P.E., Wootsch, A., Wild, U., Schlögl, R., Paál, Z., *J. Catal.*, **2001**, 197, 365-377.
24. Paál, Z., Schlögl, R. *Surface Sci.*, **2009**, 603, 1793-1801.
25. Find, J., Paál, Z., Schlögl, R., Wild, U., *Catal. Lett.*, **2000**, 65, 19-23.
26. Paál, Z., Wootsch, A., Schlögl, R., Wild, A., *Appl. Catal. A*, **2005**, 282, 135-145.
27. Maire, G. Bernhardt, F., Légaré, P., Lindauer, G., in *Proc. 7th Int. Vacuum Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces*, Vienna, **1977**, p. 861.
28. Z. Paál, X. L. Xu, J. Paál-Lukács, W. Vogel, M. Muhler, R. Schlögl, *J. Catal.*, **1995**, 152, 252-263.
29. Paál, Z., in *Catalytic Naphtha Reforming*; Antos, G. J., Aitani, A.M., Eds.; Marcel Dekker, New York, 2003, p. 35-74.
30. Biloen, P., Helle, J. N., Verbeek, H., Dautzenberg, F. M. Sachtler, W. M. H., *J. Catal.*, **1980**, 63, 112-118.
31. Somorjai, G.A. in *Proc. 8th Internat. Congr. Catalysis, Berlin 1984*, VCH, Weinheim, **1984**, Vol. 1, 113-150.
32. Baker, R. T. K., Laubernds, K., Wootsch, A., Paál, Z., *J. Catal.*, **2000**, 193, 165-167.
33. Baker, R.T.K. Rodriguez, N., Mastalir, Á., Wild, U., Schlögl, R., Wootsch, A., Paál, Z., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14348-14355.
34. Teschner, D., Vass, E., Hävecker, M., Zafeiratos, S., Schnörch, P., Sauer, H., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Chamam, M., Wootsch, A. Canning, A.S., Gammann, J. J., Jackson, S. D., McGregor, J., Gladden, L., *J. Catal.*, **2006**, 242, 26-37.
35. Valcarcel, A., Morfin, F., Piccolo, L., *J. Catal.*, **2009**, 263, 315-320.

The platinum-carbon-hydrogen catalytic system: its physical investigations and catalytic reactions

Studies of platinum catalyzed hydrocarbon reactions are described. the metal and the reactant forms a Pt-C-H "catalytic system" involving both the surface and subsurface regions. Hydrogen absorption was confirmed by tritium tracer studies. XPS and UPS investigation of unsupported Pt revealed that Pt was present mostly in clean metallic state after the first hydrogen treatment at elevated temperature removing adsorbed oxygen species. Contacting Pt with hydrocarbons resulted in accumulation of carbonaceous species:

graphite, graphene, Unsaturated and saturated "chain" carbon polymers as well as minor "PtC" and oxydized C. The presence of less hydrogen (in ultimate case: the absence of hydrogen) during pretreatment increased the amount of residual C and decreased the catalytic activity in subsequent test reactions of hexane. Pt in its more active state produced more saturated products. Pt on graphite nanofiber support represents a peculiar "Pt-C-H" system showing pronounced activity and high selectivity to form saturated products.

Nanostrukturált katalizátorok: a metán átalakításának néhány lehetősége

BORKÓ László és GUCZI László*

MTA Izotópkutató Intézet, Felületkémiai és Katalízis Osztály, Konkoly-Thege Miklós út 29-33, 1121, Budapest

1. Bevezetés

A metán az egyik legértékesebb nyersanyagforrás és kémiai felhasználás szempontjából is egyre fontosabbá válik. Jelenleg főleg távoli helyeken található és kitermelése egyre nagyobb erőfeszítéseket követel. A 2002-es állapot szerint¹ a világ jelenleg feltárt tartaléka $1,56 \times 10^{14} \text{ m}^3$, a termelési mutatók alapján a világ össztermelése $2,5 \times 10^{12} \text{ m}^3$. Mások szerint a metán jelenleg ismert feltárt tartaléka $1,42 \times 10^{14} \text{ m}^3$. Ebbe beleértendő a nagy mélységeken, pl. a tengerfenéken található olajpalából kinyerhető metán is. Hosszabb távon azonban az Északi és Déli sarkok közelében nagy mélységben fagyott állapotú metánhidrátok, az úgynevezett metánklatrátok jelenthetnek megoldást az egyre gyorsabban fogyó metán pótlására. A korábban említett hagyományos $1,42 \times 10^{14} \text{ m}^3$ földgáztartalékokkal szemben a metánklatrátok tartaléka $1,1 \times 10^{20} \text{ m}^3$. A kitermelés elvi nehézségeit bonyolítja, hogy a metánhidrát mezők nehezen megközelíthetőek, főleg a kontinentális talapzatokban, mélytengeri lelőhelyeken, és főleg az örök fagy övezetében találhatók.

A metánnak, mint a földgáz fő komponensének nagyobb része főleg energia célú felhasználására fordítódik. A könnyen kitermelhető tartalékok gyors fogyásával már jelenleg is jelentős paradigmaváltás megy végbe a földgáz kémiában,² előtérbe kerül a szintézisláncba bekapcsolt metán részarányának jelentős növelése a fosszilis tüzelőanyagként elégetett metán rovására. A metán jelenleg is a vegyipar egyik legfontosabb nyersanyaga. A metán átalakítására számos lehetőség kínálkozik: a katalitikus parciális oxidációban keletkező CO és hidrogén a Fischer Tropsch folyamatok kiindulási alapanyaga, valamint a kémiai szintézis és környezetvédelmi katalízis, mint pl. a véggáztisztítás („end of pipe” technology).³

A metán katalitikus átalakítása a szállítás szempontjából is nagyon fontos. Földrajzilag távol eső helyeken talált metán gázformában történő szállítása szinte lehetetlen, ezért katalitikusan cseppfolyós trmékekké alakítják át. Az egyik legjelentősebb folyamat, amint már említettük, a metán parciális oxidációja szénmonoxid és hidrogén keverékké, majd ebből a Fischer-Tropsch szintézissel szénhidrogének előállítása. Rendkívül nagy energiát fektettek a metán molekulák összekapcsolására oxidatív⁴⁻⁶ és nem oxidatív⁷ módon, főleg C_2 szénhidrogének előállítása céljából, de sajnos vagy a szelektivitás, vagy pedig a képződött szénhidrogének mennyisége volt alacsony. A metán vízgőzös, illetve száraz reformálása is fontos folyamat, amelyben $\text{CO} + \text{H}_2$ keletkezik. A metán közvetlen oxidációja hasznos oxigéntartalmú vegyületekké szintén sokat vizsgált reakcióirány,⁸⁻¹¹ de az eddig elért eredmények alapján viszonylag kis hatékonyságú

folyamatnak tekinthető. Jelentős mennyiségű metánt égetnek el a turbinák meghajtása céljából. Ez a folyamat környezetvédelmi problémákat is felvet, mivel a magas hőmérsékleten működő égető berendezésekben az alapvető égéstermékeken kívül nitrózus gázok is keletkeznek. Ha sikerül lecsökkenteni a reakció hőmérsékletét, akkor jelentősen csökkenthető a káros NO_x kibocsátás. Különösen fontos a magas hőmérsékletet hosszabb ideig deaktiválódás nélkül tűrő katalizátorok kifejlesztése.^{12,13}

A fenti technológiák mindegyike katalitikus, ezért a katalizátor kompozit anyagán kívül annak morfológiája és szerkezete döntő jelentőségű. A nanoszerkezetű katalizátorok hatékonyabbak és gazdaságosabbak, mint a nagy szemcsés anyagok. A mintegy 15 éve elkezdett kutatásokban megállapították, hogy bizonyos anyagi rendszerekben a részecskeméret jelentős csökkentésével a hagyományostól jelentősen eltérő tulajdonságok hozhatók létre. E nanorészecskék, amelyek mérettartománya a cm milliomod része – azaz néhányszor 10 nanométer (innen az elnevezés), a katalizátor hordozók felületén, vagy a felületközeleli rétegében helyezkednek el. Kis méretüknek köszönhetően igen könnyen lépnek reakcióba más anyagokkal. A nanotechnológia éppen e tulajdonságokat aknázza ki.

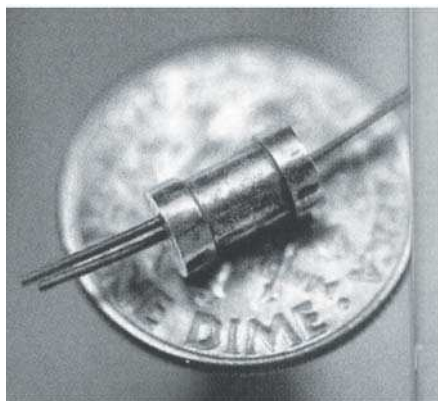
A nanorészecskékre épülő technológiák rohamos fejlődését a molekula halmazok (klaszterek) megjelenítésére és manipulálására alkalmas eszközök kifejlesztése tette lehetővé. A nanotechnológiák olyan molekuláris szintű, irányított eljárásokra épülnek, amelyek a különleges tulajdonságú funkcionális anyagokat a molekulák alapvetően új szervezésével állítják elő. A tulajdonságok változása elsősorban a méretcsökkenés eredménye. E nanostrukturált határfelületű anyagcsaládok között kiemelkedő fontosságúak a katalitikus határfelületek, amelyek teljesen új technológiai eljárások kidolgozását teszik lehetővé. Ezek közül az egyik legjelentősebb az arany, amelyik nanorészecske formájában igen aktívnak bizonyult. Ha a fémrészecske méretét az 1-4 nanométer mérettartományig csökkentjük az anyag részben elveszíti fémess tulajdonságait, ami jelentős mértékben kihat a nanorészecskék katalitikus sajátosságaira.

Intézetünkben modellreakciók példáján bizonyítottuk a nanoszerkezetű fémkatalizátorok alkalmazásának lehetőségeit. Amorf formájú palládium tartalmú $\text{Pd}_{20}\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{48}$ ötvözetekből nanostrukturált katalizátort készítettünk a felületi nikkell és nióbbium hidrogén fluoridos eltávolításával. A Pd atomok nanoméretű fémrészecskékké szerveződtek, majd a metán katalitikus égetése folyamán alakultak ki a PdO

* Főszerző. *Tel.: (+361) 392-2534; fax: (+361) 392-2534; e-mail: guczy@mail.kfki.hu

részecskék mint az oxidációs katalizátor aktív elemei.¹⁴⁻¹⁹ A kifejlesztett nanostrukturált PdO katalizátor a metán hatásos kis hőmérsékletű égető katalizátorának bizonyult.

Példaként mutatjuk be, hogy a nanotechnológia elemeire alapozott nagy aktivitású katalizátorok megjelenése hozzásegítette a tervezőket a katalitikus reaktorok méretének a csökkentéséhez. Az 1. Ábrán ilyen miniatűr nanostrukturált katalizátort tartalmazó metánreformáló egységet mutatunk be.



1. Ábra. Miniatűr reaktor hidrogén előállítására metánreformálással.²⁰

Az Intézetben 50 éve folyó nemzetközileg is elismert katalíziskutatások, valamint a 80-as évektől úttörőként jegyzett klaszterek területén elért eredmények lehetővé tették a nanostrukturált katalizátorok sikeres alkalmazását a metánátalakítás néhány fontos folyamatában. A nanostrukturált katalizátorok létrehozása különböző úton érhető el. Technológiailag azok a módszerek a legkézenfekvőbbek, amelyek használatukkor önszervező folyamat következtében jönnek létre a katalizátor összetett centrumai, amelyeken az előkezelés, majd a reaktánsokkal történő találkozás következtében kialakulnak a katalitikusan aktív centrumok. A nanostrukturált katalizátor rendszerek alkalmazásainak szerepét és előnyeit a nehezen reakcióba lépő metán nem-oxidatív átalakításában, teljes oxidációjában (oxidálószer N_2O), valamint „száraz reformálás” (metán reformálás CO_2 jelenlétében) folyamatában mutatjuk be. Ezen kívül bemutatjuk az aktív centrumok mérgeződésének a metán sajátos kémiai tulajdonságaival összefüggő jellegzetességeit és elkerülésének lehetőségeit.

2. Nem-oxidatív metánaktiválás

2.1. Kishőmérsékletű metánaktiválás

A nem oxidatív metán átalakítás egyik lehetséges útja a $CH_4 \rightarrow C_{2+}$ (C_{2+} két- és nagyobb szénatomszámú szénhidrogének) reakció. A reakciótermékek közül az etán, etilén, acetilén, benzol, toluol és végül a szinte teljesen elemi szénből képződő felületi szén közül csak az utóbbiak szabadentalpia-változásai váltanak át a negatív tartományba 873 K feletti hőmérsékleten. Ezen a kutatási területen az Intézet 90-es évektől kezdődően vett részt, elsősorban kétfémes katalizátorok vizsgálatával. A nem-oxidatív alacsony hőmérsékletű metán homologizáció,^{7,21,22} mint említettük, a metán oxidatív dimerizációjának⁴⁻⁶ lehetséges

alternatívjaként jelent meg. Az oxidatív metáncsatolásban mintegy 25 %-ban CO_2 keletkezik, ami jelentősen lerontja a módszer hatékonyságát. Az oxigén nélküli metáncsatolást két lépésben, 523-673 K közötti hőmérséklet tartományban végzik. Az első lépésben a metán a katalizátor felületével lép kölcsönhatásba és a C-H kötések részleges disszociációja következtében CH_x felületi specieszek képződéséhez vezet. A második lépésben a felületi specieszek rekombinálódása (csatolása) és hidrogénezése következtében C_{2+} szénhidrogének képződnek. A két lépést különböző hőmérsékleten valósítják meg: a metán disszociatív adszorpciója 700 K, a hidrogénezési lépés pedig kb. 373 K-en²³ történik. Legjobb katalizátornak a Co/SiO₂ és Ru/SiO₂ bizonyultak. Az EUROPT-1-katalizátoron a folyamat 523 K hőmérsékleten játszódik le.²⁴

Kutatásainkban bebizonyítottuk, hogy a metán-fém kölcsönhatás a fémtől, hordozótól, a kétfémes rendszertől függően²⁵⁻²⁷ különböző hidrogéntartalmú felületi CH_x ($1 < x < 2$) specieszek képződéséhez vezet, ami alapvetően határozza meg a metáncsatolás folyamatának hatásosságát. Nagyszámú katalizátor közül kiemelkedik a Pt-Co²⁸, Ru-Co²⁹, Re-Co,³⁰⁻³² Pd-Co³³ rendszer. A NaY-zeolit hordozós 10% fém tartalmú Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes mintán (10% Pt/Co₉/NaY) kétlépéses impulzusos reakcióban a metánt 523 K-en reagáltatva 2,1%-os átalakulása mellett a termékek 94,3%-a C_{2+} szénhidrogén. Ez megfelelő szelektivitást, de iparban nem hasznosítható konverziót jelent.

Összehasonlító vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy az „egylépéses” metánkonverzióban a kis mennyiségű hidrogén a „kétlépéses” metán átalakításához képest megnöveli az átalakult metán mennyiségét és a C_{2+} szénhidrogének szelektivitását.³⁴⁻³⁶ A C_{2+} szénhidrogének képződését a Pt-Co kétfémes katalizátorok növelik a legnagyobb mértékben. A módszer koncepciója szerint a felületi hidrogén mennyiségének növelése a metán C-H kötéseinek felszakadását visszaszorítja, így a felületi szén mennyisége csökken. Minthogy sem túl nagy, sem túl kis mennyiségű hidrogén nem kedvez a reakciónak, a reakciótermékek mennyisége maximumon halad át 4,8 térf. % hidrogén-koncentrációnál, a C_{2+} szelektivitás pedig fokozatosan 90%-ról 51,9%-ra csökken. A C_{2+} -konverzió maximuma 80%-os hidrogénkoncentráció esetén 423 K-nél van. Összehasonlítható körülmények mellett az egylépéses üzemmódban kapott hozamok kb. 2,5-szeresen felülmúlják a kétlépéses folyamat hozamait. A kétfémes minták nagyobb aktivitást mutatnak, mint az egyfémes kobalt katalizátor.

A katalitikusan aktív felület kialakulását a legaktívabbnak bizonyult Pt-Co kétfémes rendszeren vizsgáltuk.³⁷ EXAFS módszerrel bizonyították, hogy a Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes Pt-Co/Al₂O₃ és Pt-Co/NaY mintákon nem észlelhetők Pt-Pt kötések. Az előbbi mintán egyfémes Co és kétfémes Pt-Co részecskék egyidejűleg léteznek a felületen, míg az utóbbin egyedül Pt-Co kötés mérhető, vagyis minden részecske kétfémes jellegű. XRD mérések alapján végzett modellszámítások alapján kimutattuk, hogy főleg 1 nm közeli röntgenamorf részecskék teszik ki a felületet borító fémrészecskék 99%-át. Csak 1 százalékot tesz ki a kristályszerkezetű és egyúttal 1-3 nm-nél jóval nagyobb méretű részecskék részaránya. A Co redukálhatóságát nagymértékben növeli a Pt, Ru, Rh, Pd hozzáadása.³⁷⁻⁴⁰

Különösen a Pt segíti elő a Co redukálhatóságát, amit az EXAFS, TPR és XPS mérésekkel elvégzett kísérletek is bizonyítottak.

A fenti koncepció szerint tehát a felületi CH_x specieszek megőrzése és a felületi hidrogénvesztéssel járó további átalakulások gátlása a kulcsa a metán nem oxidatív átalakulásának. A további hidrogénvesztés ugyanis felületi szénképződéshez, a felület grafitizálásához vezet, ami a metán átalakulása szempontjából hatástalan mivel ezek um „spektator” molekulák és nem vesznek részt további átalakulásban. Célunk tehát a teljes C-H kötés felszakadással járó folyamatok gátlása. Ennek egyike ha metánhoz kismennyiségű hidrogént adagolunk így gátolba meg a teljes disszociációt. Az általunk bevezetett egylépéses folyamatban kis mennyiségű (1-4%) hidrogén jelenlétében ezért jelentősen megnövekedett a C_{2+} termékek hozama. Impulzusos üzemmódban sikerült viszonylag hosszabb ideig megőrizni a katalizátor aktivitását. Folyamatos üzemmódban azonban a katalizátor rövid időn belül elvesztette az aktivitását a felületet beborító nem-aktív széntartalmú képződmények miatt.³⁵

2.2. Magas hőmérsékletű metánkonverzió

A másik megoldás a katalizátor kémiai módosítása és a kísérleti körülmények megváltoztatása. Kémiai termodinamikai számítások, valamint az elvégzett kísérletek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy közepes nyomáson (10 bar) a katalizátor mérgeződése lassítható a C_2 szelektivitás nagymértékű növekedése mellett.^{40,41} Összehasonlító vizsgálatban a redox (pld. Pt-Co/NaY) és savas (pld. Ga/HZSM-5) jellegű katalizátorokon kiderítettük, hogy a redox típusú katalizátoron a szénhidrogén átalakítása homolitikus úton, míg a savas katalizátoron heterolitikus mechanizmus szerint megy végbe. A $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}/\text{NaY}$ mintán folyamatos üzemmódban közepes nyomáson (10 bar) 1023 K hőmérsékleten 100%-os szelektivitással C_2 (etán és etilén) szénhidrogéneket nyertünk 3%-os konverzió mellett. Az aktivitás jelentősen csökkent a katalizátor egyórás használata után. A Ga/HZSM-5 minta közepes nyomáson szinte teljesen inaktív, míg atmoszferikus nyomáson 4%-os hozammal 80% körüli szelektivitással aromás szénhidrogének keletkeznek. A különbség azzal magyarázható, hogy redox típusú mintákon CH_x ($X=1\div 2$) típusú gyökök szerepelnek köztiterméként (amit korábbi munkáinkban be is bizonyítottunk), míg a savas minták ion-gyökökön keresztül transzformálódnak nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekké. Choudhary és munkatársai szerint⁴² erősen diszpergált Ga nagyon erős savas helyeket generál, amelyeken karbonium ionok CH_3^+ formájában aktiválódik a metán. Fontos eredményként szükséges megemlíteni, hogy a folyamatos üzemmódban magas hőmérsékleten működő PtCo/NaY katalizátor viszonylag hosszú stabilis üzemelés után sikeresen regenerálható oxigéntartalmú gázkeverékkel, míg a kis hőmérsékletű kétlépéses metánkonverzió után a minta lemergeződés után regenerálhatatlan.

2.3. Szén nanospecieszek szerepe a kobalt alapú kétfémes katalizátorok deaktiválásában

Az 1. Táblázatban a metán 1 órás reakciója után a diszperzitásból számolt 1 aktív centrumon lerakódott szénatomok száma⁴³ van feltüntetve. TEM módszerrel szén nanocsövek (2 a.c. Ábra) jelenlétét állapítottuk meg, Az

általunk azonosított nanocsövek zárvány Co részecskéket tartalmaztak, ugyanakkor nem tartalmaztak platínát (2 b,d. Ábra).

A nem oxidatív metán átalakulás modelljéül a $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{2+}$ (C_{2+} kettő- és nagyobb szénatomszámú szénhidrogének) reakcióirányt választottuk. A lehetséges reakciótermékek közül az etán, etilén, acetilén, benzol, toluol és végül a szinte teljesen elemi szénből képződő alakulatok közül csak az utóbbiak szabadentalpia-változásai váltanak át a negatív tartományba 873 K feletti hőmérsékleten. Ezen a kutatási területen az Intézet 90-es évektől kezdődően vett részt, elsősorban kétfémes katalizátorok vizsgálatával. A nem-oxidatív kishőmérsékletű metán homologizáció,^{15, 21, 22} mint említettük, a metán oxidatív dimerizációjának¹²⁻¹⁴ lehetséges alternatívájaként jelent meg. Az oxidatív metáncsatolásban mintegy 25 %-ban CO_2 keletkezik, ami jelentősen lerontja a módszer hatékonyságát. Az oxigén nélküli metáncsatolást két lépésben, viszonylag kis hőmérsékletű 523-673 K hőmérséklet tartományban végzik C_{2+} szénhidrogének képződésével. Első lépésben a metán a katalizátor felületével lép kölcsönhatásba és CH_x alakulatokat képez. Második lépésben a felületi specieszek hidrogénezése vezet a C_{2+} szénhidrogének képződéséhez. Ezzel a megoldással csökkenteni lehet a metán közvetlen dehidrogénezésének termodinamikai akadályát. A két lépést különböző hőmérsékleten valósítják meg: a metán disszociatív adszorpciója 700 K, a hidrogénezési lépés pedig kb. 373 K-en²³. Legjobb katalizátornak a szilícium-dioxid hordozós Co, valamint a Ru bizonyult. EUROPT-1-katalizátoron a folyamat 523 K hőmérsékleten játszódik le.²⁴

Laboratóriumunkban végzett kutatásokban a metán fémfelületekkel történő kölcsönhatását vizsgálva a felületi CH_x ($1 < x < 2$) hidrogéntartalmú aktív felületi alakulatot azonosítottak a fémtől, hordozótól, a kétfémes rendszertől függően.²⁵⁻²⁷ Számos katalizátor közül a Pt-Co,²⁸ Ru-Co,²⁹ Re-Co,³⁰⁻³² Pd-Co³³ rendszerek a kiemelkedők. A NaY-zeolit hordozós 10% fémet tartalmazó Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes mintán (10% $\text{Pt}_1\text{Co}_9/\text{NaY}$) kétlépéses impulzusos üzemmódban 523 K-en a metán 2,1%-os átalakulása mellett a termékek 94,3%-át C_{2+} szénhidrogének teszik ki. Ez megfelelő szelektivitást, de iparban nem hasznosítható konverziót jelent.

Összehasonlító vizsgálatokkal megállapították, hogy az „egylépéses” metánkonverzióban kis mennyiségű hidrogén a „kétlépéses” metán átalakításához képest megnöveli az átalakult metán mennyiségét és a C_{2+} szénhidrogének szelektivitását.³⁴⁻³⁶ A C_{2+} szénhidrogének képződését a Pt-Co kétfémes katalizátorok növelik a legnagyobb mértékben. A módszer koncepciója szerint a felületi hidrogén mennyiségének növelése a metán C-H kötéseinek felszakadását visszaszorítja, így a felületi szén mennyisége csökken. Minthogy sem túl nagy, sem túl kis mennyiségű hidrogén nem kedvez a reakciónak, a reakciótermékek mennyisége maximumon halad át 4,8 térf. % hidrogén-koncentrációnál, a C_{2+} szelektivitás pedig fokozatosan 90%-ról 51,9%-ra csökken. A C_{2+} -hozam maximuma 80%-os hidrogénkoncentráció esetén 423 K-nél van. Összehasonlítható körülmények mellett az egylépéses üzemmódban kapott hozamok kb. 2,5-szeresen felülmúlják a kétlépéses folyamat hozamait. A kétfémes minták nagyobb aktivitást mutatnak, mint az egyfémes kobalt katalizátor.

A katalitikusan aktív felület kialakulását a legaktívabbnak bizonyult Pt-Co kétfémes rendszeren vizsgáltuk.³⁷ EXAFS módszerrel bizonyították, hogy a Pt:Co=1:9 atomarányú kétfémes Pt-Co/Al₂O₃ és Pt-Co/NaY mintákon nem észlelhetők Pt-Pt kötések. Az előbbi mintán egyfémes Co és kétfémes Pt-Co részecskék egyidejűleg léteznek a felületen, míg az utóbbin egyedül Pt-Co kötés mérhető, vagyis minden részecske kétfémes jellegű. XRD mérések alapján végzett modellszámítások alapján kimutattuk, hogy főleg 1 nm körüli méretű röntgenamorf részecskék teszik ki a felületet borító fémrészecskék 99%-át. Csak 1 százalékot tesz ki a kristályszerkezetű és egyúttal 1-3 nm-nél jóval nagyobb méretű részecskék részaránya. A Co redukálhatóságát nagymértékben növeli a Pt, Ru, Rh, Pd hozzáadása.³⁷⁻⁴⁰ Különösen a Pt segíti elő a Co redukálhatóságát, amit bizonyítottak az EXAFS, TPR és XPS mérésekkel elvégzett kísérletek.

A fenti koncepció szerint tehát a felületi CH_x specieszek megőrzése és a felületi hidrogénvesztéssel járó további átalakulások gátlása a kulcsa a metán nem oxidatív átalakulásának. A további hidrogénvesztés ugyanis felületi szénképződéshez, a felület grafitizálásához vezet, ami a metán átalakulása szempontjából hatástalan. Az általunk bevezetett egy lépéses folyamatban kis mennyiségű (1-4%) hidrogén jelenlétében jelentősen növekedett a C₂₊ termék hozama, ami az elv használhatóságát mutatja. Impulzusos üzemmódban sikerült viszonylag hosszabb ideig megőrizni a katalizátor aktivitását. Folyamatos üzemmódban azonban a katalizátor rövid időn belül elvesztette az aktivitását a felületet beborító nem-aktív széntartalmú képződmények miatt.³⁵

2.2. Nagyhőmérsékletű metánkonverzió

Kémiai termodinamikai számítások, valamint az elvégzett kísérletek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy közepes nyomáson (10 bar) a katalizátor mérgeződése lassítható a C₂ szelektivitás nagymértékű növekedése mellett.^{40,41} Összehasonlító vizsgálatban a redox (pld. Pt-Co/NaY) és savas (pld. Ga/HZSM-5) jellegű katalizátorokon kiderítettük, hogy a redoxtípusú katalizátoron a szénhidrogén átalakítása homolitikus úton, míg a savas katalizátoron heterolitikus mechanizmus szerint megy végbe. A Pt₁₀Co₉₀/NaY mintán folyamatos üzemmódban közepes nyomáson (10 bar) 1023 K hőmérsékleten 100%-os szelektivitással C₂ (etán és etilén) szénhidrogéneket nyertünk 3%-os konverzió mellett. Az aktivitás jelentősen csökkent a katalizátor egyórás használata után. A Ga/HZSM-5 minta közepes nyomáson szinte teljesen inaktív, míg atmoszferikus nyomáson 4%-os hozammal 80% körüli szelektivitással aromás szénhidrogének keletkeznek. A különbség azzal magyarázható, hogy redoxtípusú mintákon CH_x (X=1÷2) típusú gyökök szerepelnek köztiterméként (amit korábbi munkáinkban be is bizonyítottunk), míg a savas minták ion-gyökökön keresztül transzformálódnak nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekké. Choudhary és munkatársai szerint⁴² erősen diszpergált Ga nagyon erős savas helyeket generál, amelyeken karbonium ionok CH₃⁺ formájában aktiválódik a metán. Fontos eredményként szükséges megemlíteni, hogy a folyamatos üzemmódban magas hőmérsékleten működő PtCo/NaY katalizátor viszonylag hosszú stabilis üzemelés után sikeresen regenerálható oxigéntartalmú gázkeverékkel, míg a kis hőmérsékletű kétlépéses metánkonverzió után a minta lemergeződés után regenerálhatatlan.

1. Táblázat. Szén nanoalakulatok képződése és a hordozós Pt₁₀Co₉₀ katalizátorok változásai a metán nem oxidatív átalakítása folyamatában⁴³ (8% CH₄/He, 25 cm³ min⁻¹, 10 bar, 1023K).

Hordozó	Hozam ^a (%)	(N _C /N _M) ^c	Katalizátor összetétel a reakció után		
			XRD, ED	TEM CNT ^b (nm)	EDS CNT belseje
Al ₂ O ₃	88	1352	CoC _x , Co, Pt	10	Co
NaY	101	2523	CoC _x , Co, Pt	20-40	Co

^aHozam=m_C/m_{katalizátor} (%); m_C – lerakódott szén tömege, m_{katalizátor} – katalizátor tömege.

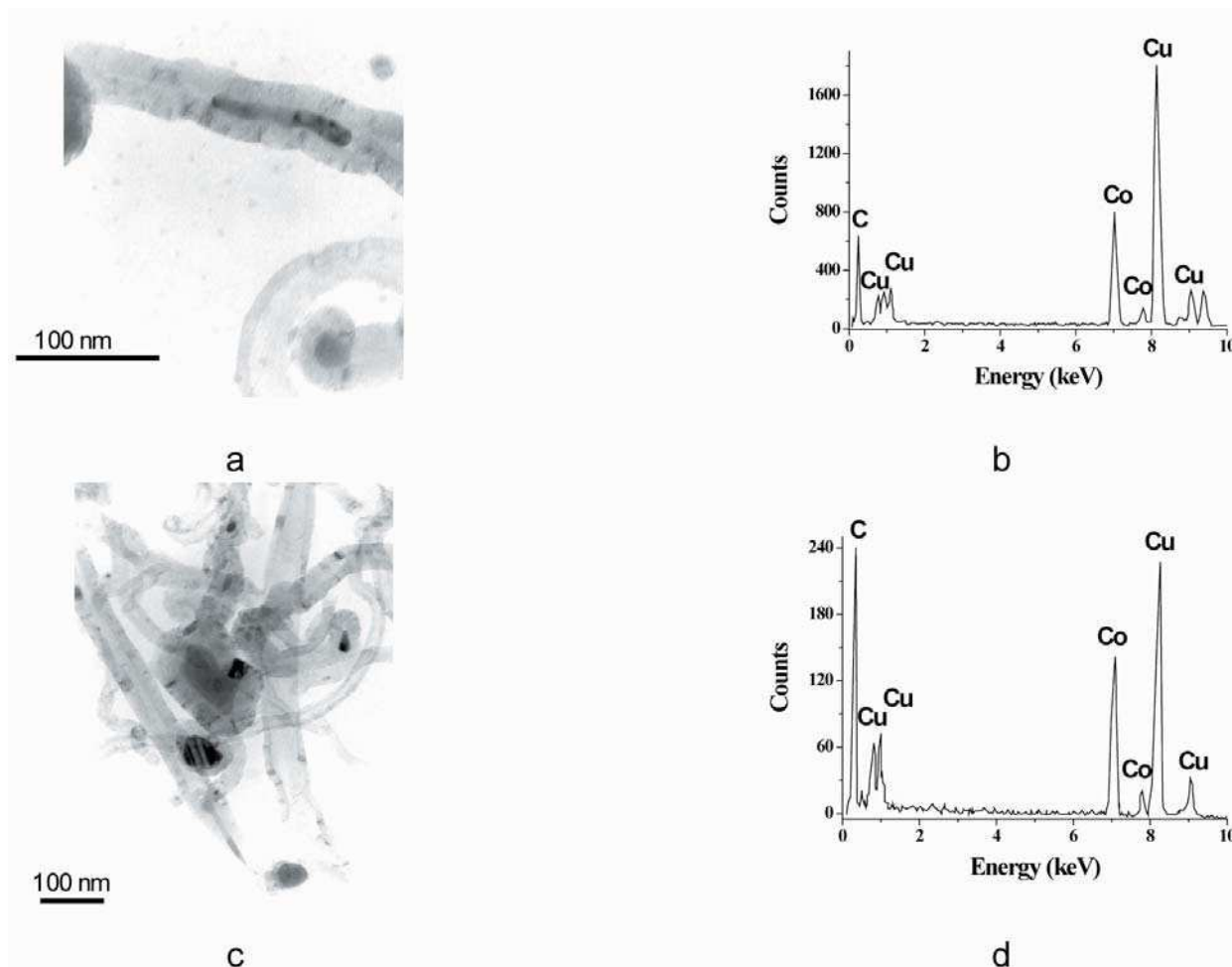
^bCNT- szén nanocső;

^cN_C –lerakódott szénatomok száma; N_M –aktív Pt és Co atomok száma.

2.3. Szén nanoszpecicszek szerepe a kobalt alapú kétfémes katalizátorok deaktiválásában

Az 1. Táblázatban a metán 1 órás reakciója után az 1 aktív centrumon (diszperzitásból számolva) lerakódott szénatomok száma⁴³ van feltüntetve. TEM módszerrel szén nanocsövek (2 a.c. Ábra) jelenlétét állapítottuk meg, Az általunk azonosított nanocsövek zárvány Co részecskéket tartalmaztak, ugyanakkor nem tartalmaztak platínát (2 b,d. Ábra).Az aktív centrumokon részben nanocsövek, részben különböző más formájú, pl. CoC_x karbid és amorf szén rakódnak le. Font Freide és szerzőtársai⁴⁴ szerint a Fischer-Tropsch folyamatban például már kismennyiségben jelelő a széndepozitumok is a Co/ZnO katalizátorok

deaktiválódásához vezet. Kísérleteinkben a metán 1 órás átáramoltatása a katalizátor teljesen mérgeződik. A folyamat feltételezett mechanizmusa szerint a metán és a felületi kobalt atomok kölcsönhatása következtében CoCH₃ szpecicszek képződnek, amelyek a felületen C₂₊ szénhidrogénekké alakulnak át. Ha a CH_x szpecicszek túl erősen kötődnek a kobalthoz, teljes hidrogénvesztéssel metastabil CoC_x karbid képződik. A CoC_x szpecicszek szén nanocsövekké, vagy más nano szerkezetű szén alakul a felületen. A kobalt zárványként a szén nanocsövekben dűsul fel, ezáltal gyakorlatilag elérhetetlenné válik a reaktánsok számára. Mivel XRD módszerrel a nanocsövek belsejében nem sikerült platínát találnunk, a Pt-Co aktív kétfémes centrumok feltehetően szétbomlanak, így a kétfémes katalizátor irreverzibilisen deaktiválódik.



2. Ábra. A katalizátor felület TEM felvételei, valamint EDS spektrumai a metán nem oxidatív átalakulási reakciója után Pt₁₀Co₉₀/NaY katalizátoron:⁴³ a,b – szén nanocső TEM képe és EDS spektruma betokozódott fém rudacskaival; c,d – szén nanocsőben betokozódott fém gömbök TEM felvétele és EDS spektruma (a Cu jel a mintatartó rézhálótól származik).

3. Metán és dinitrogén-oxid közötti reakció nanostrukturált katalizátorokon

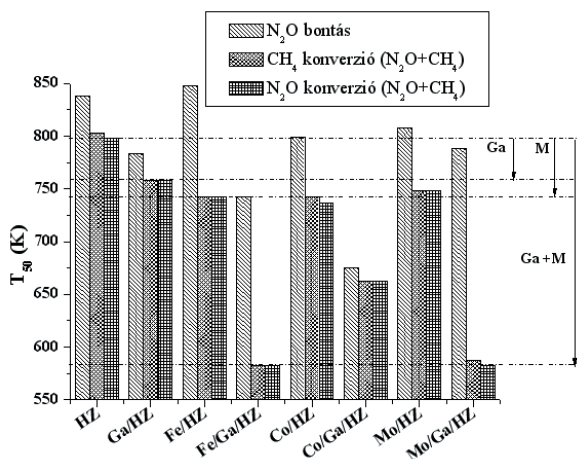
A metán és dinitrogén-oxid részvételével végbemenő reakció vizsgálata több szempontból is fontos. Mindkét gáz rendkívüli mértékben járul az üvegházhatáshoz, ugyanis az 1 molekulára számított globális felmelegedési potenciáljuk (GWP) a metán esetében 30-szorosan, míg a dinitrogén-oxid esetén 300-szorosan múlja felül a széndioxid megfelelő értékét.⁴⁵ Ezen kívül az N₂O az ózonpajzsot veszélyeztető káros anyagok egyike. A CH₄ és N₂O gázok átalakítása kevésbé ártalmas komponensekké környezetvédelmi szempontból nagy jelentőségű. A tudományos irodalomban korábban bemutatták, hogy a metán oxidatív átalakítási folyamataiban^{5,6,8} jelentős hasznos anyag veszteséget jelentő termék, CO₂ keletkezik, míg a nem oxidatív reakciókban a szén nanocsövek formájában megjelenő grafit rétegek képződnek.^{7,43} Így olyan enyhe oxidálószeret kerestünk, mint pl. N₂O, amelyik elősegíti a metán hidrogénkötéseinek felszakadását, nem járul azonban jelentősen a metán teljes oxidációjához. Az N₂O molekula ugyanis az irodalmi adatok szerint aktív oxigént képes generálni a ZSM-5 mátrixban stabilizált Fe komplexek hatására.⁴⁶⁻⁴⁸ Ezek a komplexek már kis hőmérsékleten képesek aktiválni a metánt és a benzolt. A metán aktiválás hőmérsékletének további jelentős

csökkentése megkönnyítheti az oxigén beépítését a metán molekulába olyan hőmérsékleten, amelyen az értékes köztitermékek (pld. CH₂O, CH₃OH) további oxidálása vagy bomlása kisebb valószínűséggel mehet végbe. A szénhidrogének (metán, benzol, toluol) és oxigéntartalmú származékaik alacsony hőmérsékletű oxidációs funkcionálizálása alapot teremthet értékes céltermékek zöld kémiai szintéziséhez.

A galliummal módosított H-ZSM-5 minta alapján fejlesztettük ki a M/Ga/H-ZSM-5 katalizátorcsaládot (M-átmeneti fém, Fe, Co, Mo). A folyadékfázisú ioncserével módosított H-ZSM-5 minta erős savas centrumainak száma jelentősen megnő.⁴⁹ A savas Ga/H-ZSM-5 minták a nedves impregnálás módszerével hozzáadott átmeneti fém közötti kölcsönhatáskor M-Ga/H-ZSM-5 alakul ki, amelyek aktív komponense a gallium által generált szuper erős savas centrumok megjelenésének tudható be.⁵⁰ Az M fém-ion és a Ga/H-ZSM-5 közötti kölcsönhatás következtében a zeolit minta savas centrumainak a spektrumából teljesen eltűntek az erős savas centrumok. Emellett a kétfémes (galliumot tartalmazó) minták össz-savassága nagyobb marad, mint az egyfémű (Fe, Co, Mo) zeolit mintáké. A savas centrum koncentráció változásának a törvényszerűségei, függetlenül a minta egy- vagy kétfémes jellegétől, gyakorlatilag azonosak.

A legnagyobb össz-savassággal rendelkezik a Co-tartalmú minták. Az M fémek nanoméretű oxid részecskéi az erős savas centrumokon (111-142 kJ/mol) lokalizálódva jönnek létre. A katalizátor-módosítás következtében nagymértékben növekszik a katalizátor aktivitás. Amint a 4. ábrán látszik, a metán 50%-os konverziója (T_{50}) a dinitrogén-oxiddal történő oxidációjában a Fe/Ga/H-ZSM-5 és Mo/Ga/H-ZSM-5 katalizátorokon 160 K-nel csökken a Fe/H-ZSM-5-hez, a folyamat legtöbbet idézett és legjobbnak ítélt katalizátor⁴⁶ típusához viszonyítva. Valószínű, a folyamat mechanizmusa gyökeresen eltér a Mars-van Krevelen féle egyszerű redox mechanizmustól,⁸ és az összetett oxigén átviteli mechanizmus alapján megy végbe.⁵¹ Az aktív centrumok nem közvetlenül reoxidálódnak az N_2O által, hanem a felületi aktív oxigén és a metán kölcsönhatásából keletkezett $GaMo-OCH_3$ szpecieszekkel reagálva. Hasonló jellegű, metoxy Fe-O- CH_3 metoxy és formiát Fe-OOH intermediereket azonosítottak S. Kameoka és szerzőtársai.⁴⁸

A CH_4 és N_2O közötti reakció összetett oxigén átviteli lépést is tartalmazó lehetséges mechanizmusa a következőképpen vázolható fel:⁵²



3. Ábra. Katalizátorhatás az N_2O bontásban⁴⁹ ($N_2O/He=19.8\%/80.2\%$) és az N_2O+CH_4 reakcióban ($N_2O/CH_4/He=19.8\%/4.9\%/75.3\%$); 100 mg katalizátor; áramlási sebesség= $50\text{cm}^3/\text{min}$.

Kezdeti lépések:

- 1) $Z + N_2O \rightarrow N_2 + ZO$
(Z – M-Ga-zeolit összetett centrum)
- 2) $CH_4 + Z \rightarrow ZCH_4$
- 3) $ZO + ZCH_4 \rightarrow ZOH + ZCH_3$

Katalitikus ciklus:

- 4) $CH_4 + ZOH \rightarrow ZCH_3 + H_2O$
(ZOH – a katalitikus ciklus aktív centruma)
- 5) $ZCH_3 + N_2O \rightarrow ZOCH_3 + N_2$
- 6) $ZOCH_3 + 3N_2O \rightarrow ZOH + CO_2 + H_2O + 3N_2$
[(6) - összetett oxigén átviteli mechanizmus lépés]

Az 1)-6) lépés összegzése a következő:

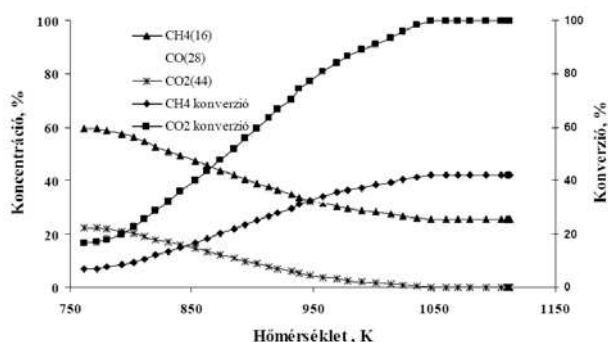


A kezdeti lépésekben az N_2O bomlásakor keletkező aktív oxygen centrumok ZO (1) és a kemisorbeált CH_4 (2) reakciójából képződik a katalitikus ciklus ZOH aktív centruma. A ZOH centrumok regenerálása összetett oxigén átviteli mechanizmus alapján történik a 6) lépésben történik, amikor a ZOH aktív centrum az N_2O és ZCH_3 kölcsönhatásából képződő $ZOCH_3$ szpecieszekkel reagál.

4. A metán száraz reformálása

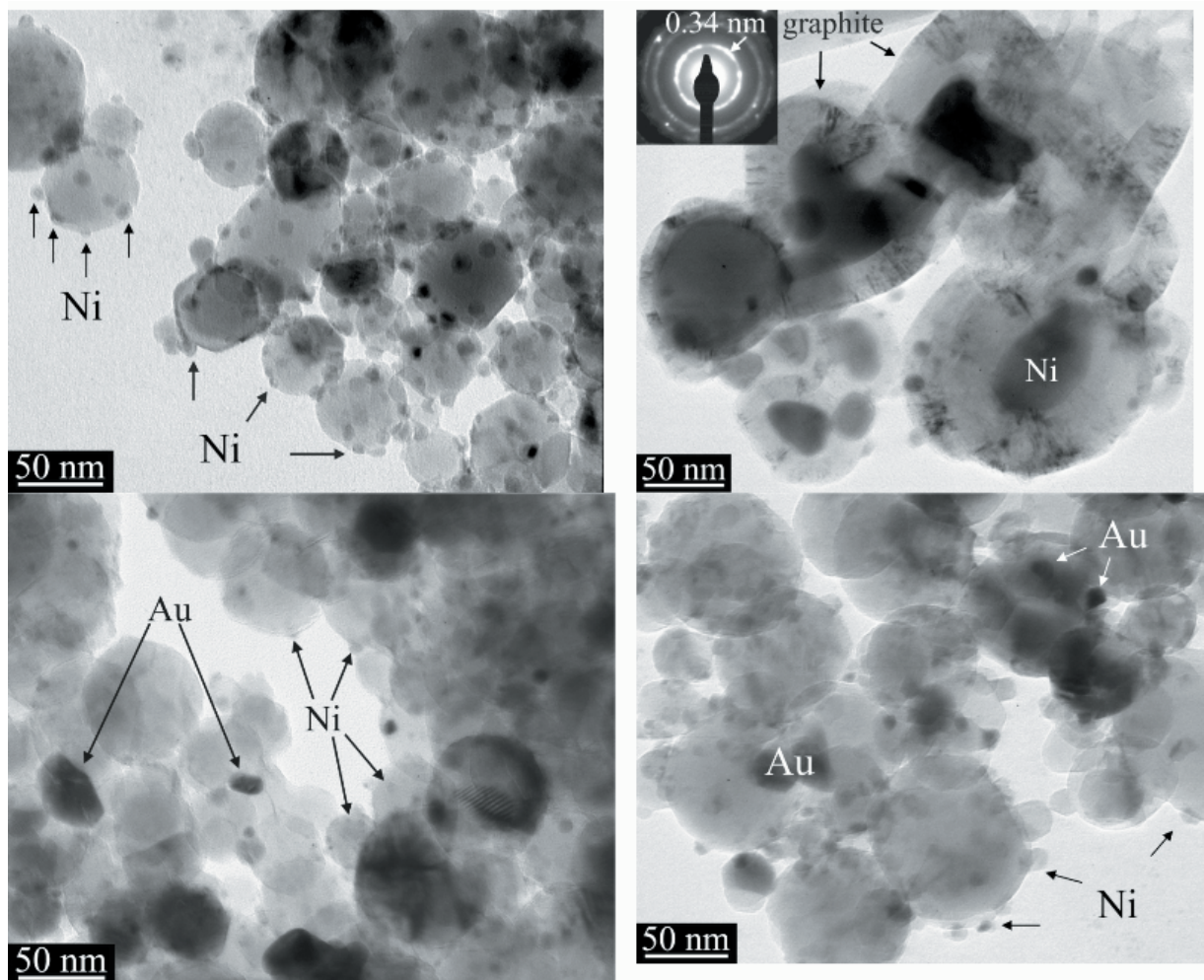
A metán és a széndioxid egyaránt „melegházi termékek” tehát ezek átalakítása fontos folyamat. Mindemellett a metánutak kimerülésével az eredetileg tiszta metán széndioxid tartalma folyamatosan növekszik és mintegy 30 % feletti CO_2 tartalomnál az elegy fűtőértéke jelentősen lecsökken. Igen fontos folyamat tehát a metán és széndioxid szétválasztása, amihez ún „pressure swing” eljárást dolgoztak ki. Ennél azonban még mindig fennáll az a probléma, hogy mi legyen a széndioxiddal. Korábban jelentős kutatások indultak a CO_2 hidrogénezésére szénmonoxiddá, de ezek nem vezettek igazán eredményre. A metán száraz reformálása széndioxiddal járható út, ez azonban endoterm folyamat. Ha pl. az atomreaktor energiáját felhasználnák, akkor a folyamat már kezelhető lenne. Erre voltak is próbálkozások, de az atomreaktor nem szívesen engedélyezik ilyen folyamatok energia táplálására.

Az ERACHEMISTRY elnevezésű Európai Unió forrásból támogatott program keretében Intézetünkben 1 évvel ezelőtt indítottuk a metán száraz reformálására irányuló kutatásainkat, elsősorban a megfelelő nanokompozit katalizátorok kiválasztása céljából. Az első ilyen katalizátor a 8% $Ni/MgAl_2O_4$ minta volt, amelyen viszonylag kis hőmérsékleten lehetett 30 % CO_2 /metán keverékkel teljes konverziót tudunk elérni (4. Ábra).



4. Ábra. Konverzió-hőmérséklet függés (jobb oldali ordináta) 30% CO_2/CH_4 keverékkel mérve $Ni/MgAl_2O_4$ katalizátoron.

A reakció folyamán jelentős szénképződés volt megfigyelhető a $MgAl_2O_4$ spinel hordozós nikkelen. Az 5. Ábra mutatja a TEM felvételekben a szén nanocsövek megjelenését különösen tartós időtartamú reakció után (50 óra). A bal felső ábrán látható, hogy a Ni 2-10 nm nagyságban van jelen a katalizátor előkezelése után. Hosszabb reakcióidő után viszont jelentős mennyiségű nanocső képződéséhez és bizonyos esetekben a Ni részecskét szinte teljes grafitizálódásához vezet. Ezzel ellentétben arany jelenlétében a grafitizálódás és az ezzel párhuzamos nanocsőképződés jelentősen lecsökken amint azt az 5. Ábra bal alsó és jobb alsó TEM képeinek összehasonlításából látni lehet. Bár az általunk



5. Ábra. 2-3 nm nagyságú Ni nanorészecskék (bal felső), szén nanocsövek (jobb felső), Ni/MgAl₂O₄ mintán. Ni és Au részecskék (bal alsó) és ugyanaz tartós idejű reakció után AuNi/MgAl₂O₄ mintán.

használt katalizátorok hatásosnak bizonyultak a metán száraz reformálásában, a technológiai áttörés a perovszkit típusú minták, illetve a kompozit katalizátorok használatától remélhető.

A folyamat jól mutatja, hogy a reakció szempontjából kártékonyak bizonyuló grafitos- szén nanocsöves depozitumok, amelyek a katalizátor deaktiválódásához vezetnek, lecsökkenthetők második fém, mint pl. arany hozzáadásával. A száraz reformálás viszonylag kis hőmérsékleteken játszódik le és a tartamkísérletek tanúsága szerint a katalizátor stabilisnak mutatkozik.

Összefoglalás

A közlemény a metán, mint az egyik legfontosabb kémiai nyersanyag, néhány lehetséges átalakítási módját tárgyalja.

Megállapítást nyert, hogy az egy- és kétlépéses metáncsatolás C₂₊ szénhidrogének képződéséhez vezet. E folyamat nagymértékben függ a katalizátor természetétől, struktúrájától és morfológiájától. Nanoszerkezetű kétfémes katalizátorok közül a NaY hordozós PtCo látszik a legjobb választásnak.

A nem oxidatív metán átalakítás kétfémes kobalt alapú katalizátorai deaktiválódásának fő okozója metastabil CoC_x képződése a reakció folyamán. A CoC_x bomlásakor keletkező szén nanocsövek zárványként fogadják magukba a kobaltot szétszakítva a kétfémes, pld. PtCo aktív részecskéket. Ezáltal a metán átalakítás katalizátora irreverzibilisen deaktiválódik.

A metán + dinitrogénoxid reakció katalizátorainak nagy aktivitását a Fe vagy Mo fémekkel módosított Ga/H-ZSM-5 erős savas centrumain képződött nanoméretű egy- és kétfémes részecskék, az N₂O bomlásakor keletkező nagy aktivitású oxigén, valamint az összetett oxigén átviteli lépést is tartalmazó mechanizmus biztosítja.

A metán száraz reformálása energetikai szempontból nem kedvező folyamat, ennek ellenére a megfelelő technológia kidolgozása hozzájárulhat a környezeti CO₂ kibocsátás csökkentéséhez.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az ERACHEMISTRY és OTKA támogatásáért (NN-75009 és T-043521) és az

NKTH-nak (Magyar-Ukrán OMFB-00740/2005 és 00905/2007 számú TÉT projekt). Köszönettel tartozunk Stefler Sándornénak, Koppány Zsuzsának, Geszti Olgának, Schay Zoltánnak értékes diszkusszióért és a munka technikai támogatásért.

Hivatkozások

- Corfield, R. *Chemistry in Britain*, **2002**, May, 22-25.
- Guczi, L.; Borkó, L. *Magy. Kém. Lapja*, **2004**, 59, 370-376.
- Spivey, J. J.; *Catalysis, The Royal Society of Chemistry*, **1992**, 8, 157-203.
- Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *J. Catal.* **1982**, 73, 9-19.
- Amenomiya, Y.; Birss, V. I.; Golezdzinowski, M. et al. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1990**, 32, 163-227.
- Fox III, J. M. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 169-212.
- Choudhary, T. V.; Aksoylu, E.; Goodman D. W. *Catal. Rev.*, **2003**, 45, 151-203.
- Golodets, G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, New York, **1983**.
- Borkó, L. In "Magyarok szerepe a világ tudományos és műszaki haladásában". III. Tudományos Találkozó, Budapest, **1992**, pp 123-125.
- Pitchai, R.; Klier, K. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1986**, 28, 13-88.
- Tabata, K.; Teng, Y.; Takemoto, T.; et al. *Catal. Rev.* **2002**, 44, 1-58.
- News. *Catalytic combustion, Cattech*, **1999**, 3, 64-67.
- Zwinkels, M. F. M.; Järäs, S. G.; Menon, P. G.; Griffin, T.A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 329-358.
- Borkó, L.; Nagy, I.; Schay, Z.; Gucci, L. In *First World Conference "Environmental Catalysis"* (Pisa, may 1-5, 1995), SCI Pub., Rome, **1995**, pp. 539-542.
- Borkó, L.; Schay, Z.; Gucci, L. *Appl. Catal. A*, **1995**, 130, 157-174.
- Borkó, L.; Hua, Z.; Schay, Z.; Nagy, I.; Lovas, A.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 96, 297-303.
- Borkó, L.; Nagy, I.; Schay, Z.; Gucci, L. *Appl. Catal. A*, **1996**, 147, 95-108.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Schay, Z. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 113, 69-80.
- Borkó, L.; Schay, Z.; Gucci, L. *Bulg. Chem. Com.*, **1998**, 30, 93-102.
- Jacoby, M. *Chemical and Engineering News*, C & EN, Chicago, **2007**, November 19.
- Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987-1007.
- Guczi, L.; van Santen, R.; Sarma, K. V. *Catal. Rev.-Eng. Sci.*, **1996**, 38, 249-296.
- Koerts, T.; Van Santen, R. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1281-1283.
- Belgued, M.; Paréja, P.; Amariglio, A.; Amariglio, H. *Nature*, **1991**, 352, 789-790.
- Guczi, L.; Sarma K. V.; Borkó, L. *J. Catal.* **1997**, 167, 495-502.
- Guczi, L.; Koppány, Zs.; Sarma K. V.; Borkó, L.; Kiricsi, I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, **105**, 861-868.
- Guczi, L.; Sarma, K. V.; Borkó, L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, 68, 95-104.
- Guczi, L.; Sarma, K.V.; Borkó, L. *Catal. Lett.* **1996**, 39, 43-47.
- Guczi, L.; Stefler, G.; Koppány, Zs.; Borkó, L.; Niwa, S.; Mizukami, F. *Appl. Catal. A*, **1997**, 161, L29-L32.
- Guczi, L.; Stefler, G.; Koppány, Zs.; Borkó, L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, 74, 259-269.
- Guczi, L.; Takács, L.; Stefler, G.; Borkó, L. *Catal. Today*, **2002**, 77, 237-243.
- Guczi, L.; Stefler, G.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Mizukami, F.; Toba, M.; Niwa, S. *Appl. Catal. A*, **2003**, 246, 79-86.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Schay, Z.; Bazin, D.; Mizukami F. *Catal. Today*, **2001**, 65, 51-57.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Kiricsi, I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 119, 295-300.
- Guczi, L.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Mizukami, F. *Catal. Lett.*, **1998**, 54, 33-39.
- Guczi, L.; Borkó, L. *Catal. Today*, **2001**, 64, 91-96.
- Guczi, L.; Bazin, D.; Kovács, I.; Borkó, L.; Schay, Z.; Linch, J.; Parent, P.; Lafon, C.; Stefler, G.; Koppány Zs.; Sajó, I. *Top. Catal.*, **2002**, 20, 129-139.
- Guczi, L.; Kovács, I.; Borkó, L.; Kiricsi, I.; Bazin, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 136, 111-116.
- Bazin, D.; Borkó, L.; Koppány, Zs.; Kovács, I.; Stefler, G.; Sajó, I.; Schay, Z.; Gucci, L. *Catal. Lett.* **2002**, 84, 169-182.
- Borkó, L.; Gucci, L. *Top. Catal.* **2006**, 39, 35-43.
- Borkó, L.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 601-606.
- Choudhary, V. R.; Kinage, A.K.; Choudhary, T.V. *Science*, **1997**, 275, 1286-1288.
- Borkó, L.; Horvath, Z.E.; Schay, Z.; Gucci, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 167, 231-236.
- Font Freide, J. J. H. M.; Gamlin, T. D.; Hensman, J. R.; et. al. *J. Nat. Gas. Chem.* **2004**, 13, 1-9.
- Dubois, J.-L. *Catal. Today*, **2005**, 99, 5-14.
- Panov, G.I.; Uriarte, A.K.; Rodkin, M.A.; Sobolev, V.I. *Catal. Today*, **1998**, 41, 365-385.
- Dubkov, K. A.; Sobolev, V. I.; Panov, G. I. *Kinet. Catal.*, **1998**, 39, 72-79.
- Kameoka, S.; Nobukawa, T.; Tanaka, S.; Ito, S.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 3328-3333.
- Borkó, L.; Vlasenko, N.V.; Koppány, Zs.; Schay, Z.; Strizhak, P.E.; Gucci, L. In *14th International Congress on Catalysis*, Extended Abstracts, CD-ROM, Seoul, Korea, **2008**, PII-12-38, 2 pp.
- Borkó, L.; Vlasenko, N. V.; Koppány, Zs.; Schay, Z.; Strizhak, P. E.; Gucci, L. In *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, Conference Program and Extended Abstracts, Lille, France, **2009**, in press.
- Golodets, G. I.; Borko, V. A.; Gomonay V. I. *Teoret. Eksperim. Khim.* **1984**, 20, 311-317.
- Borkó, L.; Koppány, Zs.; Schay, Z.; Gucci, L. *Catal. Today*, **2009**, 143, 269-273.

Nanostructured catalysts: some methane transformations

Methane is the most substantial fossil energy source in the world. The molecule is stable and its transformation into usable chemicals is not an easy task. The article reviews some reactions on nanostructured catalysts, investigated in Department of Surface Chemistry and Catalysis of Institute of Isotopes HAS.

Activity and selectivity of the Al₂O₃, SiO₂ and NaY supported noble metal (Pt, Re, Ru, Pd) and cobalt containing bimetallic catalysts was determined in the low temperature two-step methane conversion into C₂₊ hydrocarbons. Furthermore, the two separated

steps of the methane decomposition and the hydrogenation of the chemisorbed carbon containing species were united in a one-step process. On Pd-Co/SiO₂ catalyst prepared by sol-gel method the C₂₊ hydrocarbon yield was several times higher in the one-step process at low temperature (573 K) and low hydrogen concentration than in the two-step process. In case of both method enlargements of methane pulses led to increased formation of the inactive carbonaceous surface species, consequently fast deactivation of the catalyst. In the one-step process on the best of the redox catalysts studied, on Pt₁₀Co₉₀/NaY sample C₂ (ethane, ethylene) selectivity

of 99% was reached at high temperature (1023 K) and middle pressure (10 bar) and also the deactivation of the catalyst could be slowed down significantly. The acidic Ga/HZSM-5 sample was inactive at middle pressure, while at 1 bar aromatics could be produced by 81% selectivity. Our thermodynamic considerations forecasted the experimental results. In the supported Co-based catalysts the formation of active species was promoted by addition of noble metal. In the $\text{Pt}_{10}\text{Co}_{90}/\text{NaY}$ sample containing fully reduced Pt and partially (83-98%) reduced cobalt, the 99% of the active sites were the bimetallic particles of 1 nm in diameter. The methane partial dehydrogenation mainly takes place on the Pt-Co particles and the chain growth probability (selective C_{2+} activity) is controlled simultaneously by the Co and Pt-Co nanoparticles. Link can be found between deactivation of supported PtCo catalysts in the CH_4 transformation and the formation and decomposition of meta-stable CoC_x and formation of carbon nanotubes. The appearance of encapsulated Co particles inside the nanotubes proves the restructuring of the Pt-Co bimetallic particles resulting in irreversible deactivation.

The high activity of M/Ga/H-ZSM-5 (M- Fe, Mo, Co) catalyst in the medium temperature range (573-773 K) makes possible the environmental application for removal of dinitrogen-oxide by reduction. Methane and dinitrogen-oxide are the most important green house effect gases besides carbon-dioxide, and the second,

third damaging gases for the ozone shell behind freons, that support the value of the results of the project. The extra/outstanding low temperature activity (323-373 K) is promising in development of environmentally friendly, energy sparing fine chemical catalytic technologies. Introduction of Ga increases the strength and number of acidic sites, on the effect of the addition of the second metal the strong acid centres of Ga/H-ZSM-5 transform into the strong redox sites of M/Ga/H-ZSM-5 (M=Fe, Mo, Co). On Co/Ga/H-ZSM-5 system the temperature of the 50% conversion (T_{50}) decreases by 70 K in N_2O decomposition (in the absence of CH_4). On Fe or Mo containing M/Ga/H-ZSM-5 samples T_{50} of $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ reaction is lower by 160 K than that on Fe/H-ZSM-5 regarded as the most active catalyst of the process. The interaction of N_2O , CH_4 and the strong acid centres produces GaM-OCH₃ species playing key role in the starting step of the methane activation. The reaction between N_2O and CH_4 takes place via complex oxygen transfer mechanism. N_2O does not oxidize the reduced active sites directly, but reacting with the MGa-OCH₃ species formed by the interaction of methane and the active surface oxygen.

Methane dry reforming on Ni and gold containing MgAl_2O_4 spinel turned out to be good catalysts yielding CO+H₂ mixture. On pure nickel containing spinel after long term use carbon multiwall nanotubes are formed, whereas on Ni-Au catalyst the nanotubes formation is significantly decreased.